

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Reine Wärmelehre</b>	<b>7</b>
2.1	Wärme . . . . .	7
2.1.1	Der anschauliche Wärmebegriff . . . . .	7
2.1.2	Wärmemaß* . . . . .	11
2.1.3	Ablauf der Wärmemessung* . . . . .	13
2.2	Arbeit und Temperatur . . . . .	16
2.2.1	Potentielle Energie und Energiesatz . . . . .	16
2.2.2	Wärmepotential* . . . . .	18
2.2.3	Thermische Spannung . . . . .	19
2.2.4	Temperatur . . . . .	20
2.2.5	Wärmekraftmaschine . . . . .	21
2.2.6	Thermische Arbeit . . . . .	21
2.2.7	Wärmekapazität* . . . . .	22
2.3	Wärmebildung* . . . . .	23
2.3.1	Absolute Temperatur . . . . .	23
2.3.2	Voraussetzungen für die Wärmeentstehung* . . . . .	24
2.3.3	Mögliche und unmögliche Vorgänge . . . . .	25
2.3.4	Verlustarbeit . . . . .	26
2.3.5	Wärmeleitung* . . . . .	27
2.4	Wärmeinhalt* am absoluten Nullpunkt . . . . .	28
2.5	Vergleich mit anderen Wärmetheorien . . . . .	29
2.5.1	Gegenüberstellung mit der herkömmlichen Darstellung . . . . .	30
2.5.2	Geschichtlicher Rückblick . . . . .	34
<b>3</b>	<b>Allgemeine Thermodynamik</b>	<b>37</b>
3.1	Elastische Kopplung . . . . .	37
3.1.1	Elastisches Verhalten . . . . .	37
3.1.2	Hauptgrößen . . . . .	38
3.1.3	Mit- und Gegenkopplung . . . . .	40
3.1.4	Energie und Kräfte . . . . .	41

3.1.5	Haupt- und Nebenwirkungen . . . . .	42
3.1.6	Unstabiles Verhalten . . . . .	44
3.2	Rechenregeln für Differentialquotienten . . . . .	45
3.2.1	Umrechnen auf neue Veränderliche . . . . .	45
3.2.2	Stützregel . . . . .	48
3.2.3	Anwendungsregeln . . . . .	51
3.2.4	Anwendungsbeispiele . . . . .	53
3.2.5	Notwendige Zahl an bekannten Beiwerten . . . . .	55
3.3	Einfache Beispiele mechanisch-thermischer Kopplung . . . . .	56
3.3.1	Verformung eines Körpers . . . . .	56
3.3.2	Gummiband . . . . .	58
3.3.3	Stahldraht . . . . .	60
3.4	Körper unter allseitigem Druck . . . . .	62
3.4.1	Hauptgleichung und Kopplungsart . . . . .	62
3.4.2	Rauminhalt . . . . .	64
3.4.3	Entropieinhalt . . . . .	65
3.4.4	Kompressibilität, Ausdehnungsbeiwert, spezifische Wärme <sup>•</sup> . . . . .	66
3.5	Andere Systeme . . . . .	68
3.5.1	Galvanische Kette . . . . .	68
3.5.2	Piezo- und Pyroelektrizität . . . . .	69
3.5.3	Magnetokalorischer Effekt . . . . .	70
3.5.4	Bimetall . . . . .	72
3.6	Die herkömmlichen Begriffe . . . . .	73
3.6.1	Formen der Energie . . . . .	73
3.6.2	Wärme und Arbeit, 1. Hauptsatz . . . . .	75
3.6.3	Temperatur und Entropie, 2. Hauptsatz . . . . .	77
3.6.4	Enthalpie, Wärmefunktionen . . . . .	78
3.6.5	Maximale Nutzarbeit . . . . .	81
3.6.6	Freie Energie, thermodynamische Potentiale . . . . .	82
3.6.7	Gleichgewichtsbedingungen . . . . .	85
3.7	Die üblichen Rechenverfahren . . . . .	87
3.7.1	Charakteristische Funktionen, MAXWELLSche Beziehungen . . . . .	87
3.7.2	Kreisprozesse . . . . .	89
3.7.3	Systematischer Rechengang . . . . .	91
3.7.4	Anwendungsbeispiele . . . . .	92
<b>4</b>	<b>Chemische Thermodynamik</b>	<b>95</b>
4.1	Vorbetrachtung . . . . .	95
4.2	Stoffmenge . . . . .	97
4.3	Stoffpotential . . . . .	98
4.3.1	Energie und Potential . . . . .	99

4.3.2	Ausbreitungsbestreben . . . . .	101
4.3.3	Wasser als Zahlenbeispiel . . . . .	103
4.4	Kopplung von Stoffzufuhr mit anderen Vorgängen . . . . .	105
4.4.1	Raum und Entropieanspruch eines Stoffes „Molmasse“ . . . . .	106
4.4.2	Hauptgleichung und Kopplungen . . . . .	108
4.5	Stoffumwandlungen . . . . .	110
4.5.1	Umsatzbedingung . . . . .	110
4.5.2	Kopplung von $V$ , $S$ und $\xi$ . . . . .	112
4.5.3	Umwandlungen . . . . .	114
4.5.4	$\lambda$ -Übergänge . . . . .	115
4.6	Homogene Bereiche . . . . .	116
4.6.1	Grad einer Größe . . . . .	117
4.6.2	Zergliederung einer Größe . . . . .	118
4.6.3	Einsparung an Beiwerten . . . . .	120
4.7	Grenzgesetze für große Verdünnung . . . . .	120
4.7.1	Grenzgesetz für die Stoffpotentiale . . . . .	120
4.7.2	Eigenschaften verdünnter Gase . . . . .	122
4.7.3	Stoffpotential in Mischungen . . . . .	124
4.7.4	Osmose, Siede- und Gefrierpunkt verdünnter Lösungen . . . . .	126
4.7.5	Massenwirkungsgesetz . . . . .	127
4.7.6	Lösungsgleichgewichte . . . . .	128
4.8	Einwirkungen äußerer Felder . . . . .	130
<b>5</b>	<b>Thermodynamik Entropieerzeugender Vorgänge</b>	<b>131</b>
5.1	Mechanisches Beispiel . . . . .	131
5.2	Der ONSAGERSche Satz . . . . .	133
5.3	Kopplung von Ladungs- und Entropiestrom . . . . .	135
5.4	Weitere Beispiele . . . . .	137
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>139</b>
	<b>Index</b>	<b>143</b>



# Kapitel 1

## Einleitung

Die Wärmelehre oder Thermodynamik gilt allgemein als begrifflich schwierig und wegen ihrer Unanschaulichkeit besonders für den Anfänger als schwer faßbar. Der Aufbau ist eigenwillig und zum Beispiel dem der Mechanik oder Elektrodynamik kaum verwandt, so daß man keine weiterreichenden Analogien findet und sich daher die Zusammenhänge nicht durch Vergleiche mit anderen Teilgebieten der Physik verdeutlichen kann. Versuchen wir gar, Rückhalt in der Anschauung zu finden, einer Anschauung, mit der wir die Probleme unserer Alltagsumwelt bewältigen, so wird das Verständnis der Thermodynamik eher noch erschwert. Man begegnet einer Vielfalt von Begriffen wie Entropie, Enthalpie, Zustandfunktion, Kreisprozeß, freie Energie, Reversibilität, Fugazität usw., die in ihrer Abstraktheit und Mannigfaltigkeit dem Lernenden den Überblick nicht gerade erleichtern.

Schon das Beispiel des Begriffes „Wärme“ zeigt einen deutlichen Gegensatz zwischen Theorie und Anschauung: Während wir im Alltag von Wärme sprechen, die im Ofen erzeugt wird, die ein geheiztes Zimmer enthält und die mit der Luft aus dem Zimmer strömt, wenn wir das Fenster öffnen, so spricht die Physik keinesfalls von im Ofen erzeugter, im Zimmer enthaltener und aus dem Fenster strömender Wärme. Das Wort Wärme bezeichnet in der theoretischen Physik in Strenge allein die durch unregelmäßige Molekularbewegung oder Strahlung einem Körper zugeführte Energie und nicht irgendeinen in der Materie schon enthaltenen oder entstehenden Energieanteil. Wie „Arbeit“ kennzeichnet die „Wärme“ der Physik eine *Übertragungsform*, nicht eine *Daseinsform* der Energie, oder in der mathematischen Sprache der herkömmlichen Thermodynamik ausgedrückt: Die Wärmegröße  $Q$  ist wie die Arbeit keine Zustandfunktion, und ihr Differential  $dQ$  ist unvollständig. Der Zwiespalt zwischen Theorie und Anschauung offenbart sich besonders, wenn man beobachtet, daß selbst naturwissenschaftlich Ausgebildete die Zusammenhänge oft nicht klar übersehen. Es behauptet sich zum Beispiel hartnäckig die Meinung, daß einem Körper Wärme nicht nur zugeführt werden kann, sondern daß er sie auch enthält, was vom Standpunkt der Anschauung verständlich, vom Standpunkt der Theorie aber falsch oder nur unter sehr speziellen Voraussetzungen vertretbar ist.

Offenbar bewältigen wir unsere Umwelt, und zwar recht gut, mit einem anderen Wärmebegriff als die Physik, woran selbst langjähriger Schul- und Hochschulunterricht bisher

nicht viel zu ändern vermochten. Es liegt daher nahe, wenigstens einmal zu versuchen, und sei es nur als Denkspiel, ob sich eine Theorie nicht auch auf die elementaren Wärmeverstellungen gründen läßt. Was man nie ernsthaft erwogen hat, gelingt tatsächlich. Man gelangt trotz des völlig anderen Ausgangspunktes zur bekannten Thermodynamik zurück. Nur ruht das Lehrgebäude auf anderen Fundamenten, ist begrifflich anders geordnet und frei von lediglich aus formalen Gründen eingeführten Größen.

Für die neue Fassung spricht, daß sie mathematisch straffer, begrifflich einheitlicher und mit den laienhaften Anschauungen verträglich ist, wider sie spricht, daß sie gegen über hundertjährige Denkgewohnheiten verstößt. Man kann diesen Gegensatz mildern, der unüberbrückbar im Wärmebegriff hervortritt, indem man das doppelsinnige, jedoch gerade im bisherigen wissenschaftlichen Sprachgebrauch leicht entbehrliche Wort Wärme möglichst vermeidet. Im nächsten Abschnitt können wir noch nicht auf diese Bezeichnung verzichten, wollen dies aber in den späteren Teilen der Eindeutigkeit zuliebe tun, obwohl dadurch die Aussagen weit weniger prägnant und anschaulich werden.

# Kapitel 2

## Reine Wärmelehre

Dieser Hauptteil ist den eigentlichen Wärmeerscheinungen gewidmet. Hier sollen die Messung, Ausbreitung und Erzeugung der Wärme, der Energieumsatz bei Wärmeübertragungen und Begriffe wie Temperatur, Wärmekapazität, Wärmekraftmaschine in den Grundzügen erläutert werden. Die Gesetze, die den Zusammenhang der thermischen mit anderen physikalischen Größen beschreiben, also Erscheinungen wie thermische Ausdehnung, adiabatische Abkühlung, Umwandlungswärme, Thermoelektrizität, sind Gegenstand späterer Kapitel.

### 2.1 Wärme

Man pflegt in der Physik die gefundenen Gesetzmäßigkeiten als mathematische Beziehungen zwischen Größen darzustellen. Größen werden durch eine Vorschrift, wie sie zu messen oder aus meßbaren Größen zu berechnen sind, definiert. Um bei diesen Definitionen sinnvoll vorgehen zu können, müssen wir uns als erstes einen qualitativen Überblick über das Gebiet verschaffen. Erst dann können wir gezielt das die Wärmegröße definierende Meßverfahren so wählen, daß diese die durch die Alltagserfahrung und den allgemeinen Sprachgebrauch nahegelegten Eigenschaften auch erhält, vorausgesetzt, die Natur ist überhaupt so beschaffen, daß dies gelingt.

#### 2.1.1 Der anschauliche Wärmebegriff

Welche Vorstellung hat ein Laie eigentlich von der Wärme? Man kann verschiedene Denkstufen feststellen. In Kürze:

1. Denkstufe: Wärme ist ähnlich wie Kälte eine Eigenschaft, die ein Körper besitzt. Man kann sie durch Reiben oder Feuer erzeugen. Wenn die Einwirkung aufhört, verschwindet der Wärmezustand allmählich wieder. ein heißer Körper kühlt sich von selbst langsam ab, ebenso wie ein kalter sich langsam erwärmt.
2. Denkstufe: Wärme und Kälte kommen in verschiedenen Mengen in Körpern vor. Je mehr in einem Gegenstand enthalten ist, desto wärmer erscheint er uns. Um einen

großen Körper zu erhitzen, braucht man mehr Wärme als für einen kleinen. Wenn ein Gegenstand sich abkühlt, wird die Wärme nicht zerstört, sondern fließt in die Umgebung ab. Stellt man zum Beispiel einen heißen Topf in kaltes Wasser, dann wird das Wasser außen warm. Wärme und Kälte sind jedoch erzeugbar, Wärme etwa in einer elektrischen Heizplatte, Kälte im Kühlschrank.

3. Denkstufe: Ursache dafür, daß sich ein Gegenstand warm anfühlt, ist die in ihm enthaltene Wärme. Kälte ist Wärmemangel. Sie wird im Kühlschrank nicht erzeugt, sondern es wird dort Wärme aus dem Kühlgut herausgezogen und an die Umgebung abgegeben. Die entzogene Wärmemenge wird aber nicht zerstört, sondern sie verteilt sich im Raum, genauso wie sich nach einem Steinwurf in einen See die Wasserwellen ausbreiten oder wie sich der Schall im Raum verliert.

In der 1. Denkstufe wird die Wärme nur als Intensität, als „Warmheit“ aufgefaßt. In der 2. Denkstufe finden wir daneben eine Mengenvorstellung. Bemerkenswert ist hierbei, daß Wärme wie Kälte als erzeugbar gelten, aber – wenigstens auf den ersten Blick – als unzerstörbar. In der 3. Denkstufe wird diese Auffassung dadurch vereinfacht, daß man Kälte auf Wärmemangel zurückführt, während die übrigen Einzelheiten der 2. Stufe gleichen.

An die letzte, am weitesten entwickelte Vorstellung wollen wir unsere Betrachtungen und Überlegungen anknüpfen. Hiernach ist Wärme in jedem Körper in geringerer oder größerer Menge enthalten, sie kann einem Gegenstand zugeführt oder entzogen werden, ihre Menge insgesamt kann jedoch wohl vermehrt, aber nicht vermindert werden. Zur Abrundung dieses Bildes seien noch einige Ergebnisse einfacher Beobachtungen angefügt und entsprechend dieser Vorstellung ausgedeutet.

- a) Wärmeerzeugung: Die Abbildung 2.1 zeigt einige Beispiele für Vorgänge, bei denen Wärme offensichtlich entsteht. Die Erfahrung lehrt uns, daß Wärme nur unter Verbrauch eines Gegenwertes erzeugbar sein kann, nämlich unter Verbrauch von „Brennstoff“ (Feuer). Kraft (Reibung), Strom (elektrische Heizung) usw.“, wie man umgangssprachlich zu sagen pflegt.

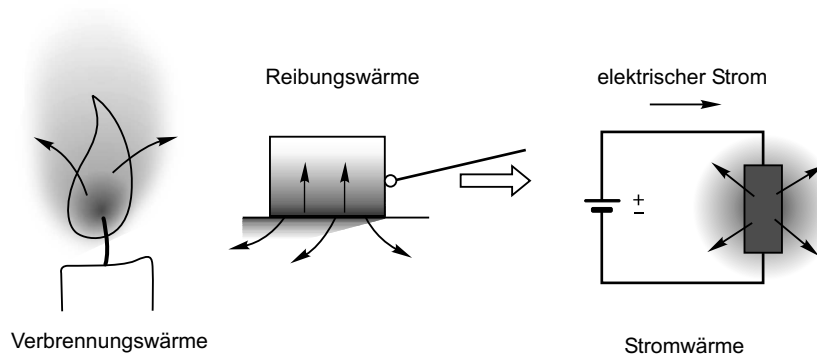


Abb. 2.1: Wärmeerzeugung

- b) Wärmeverteilung: Die zugeführte Wärme verteilt sich mehr oder weniger schnell gleichmäßig in einem homogenen Körper (Abb. 2.2). Beim Zerlegen sind auch die inneren Teile so warm wie die äußeren. Unterschied zu einem elektrisch aufgeladenen Leiter: Die „Elektrizität“ sitzt nur auf der Oberfläche. Die inneren Teile sind ladungslos.

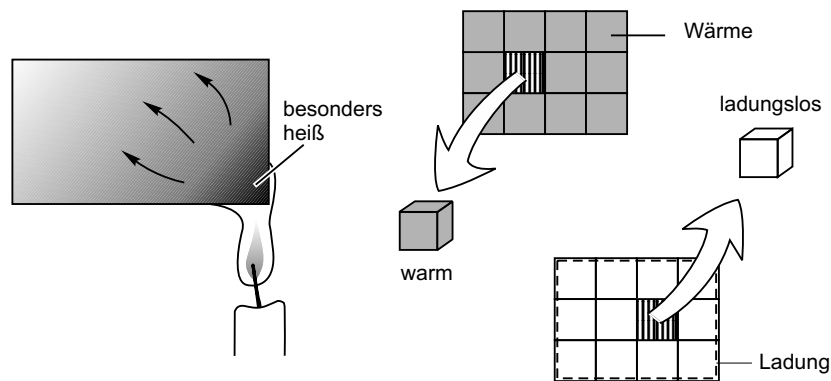


Abb. 2.2: Wärmeverteilung

- c) Wärmeübergang: Die Wärme strömt vom heißeren zum kälteren Körper, bis beide gleich warm sind (Abb. 2.3). Manche Stoffe sind für die Wärme leicht durchdringlich (Metalle), manche schwer (Schaumstoffe). Man benutzt gute Wärmeleiter, um Wärme zu übertragen, schlechte, um sie einzudämmen.

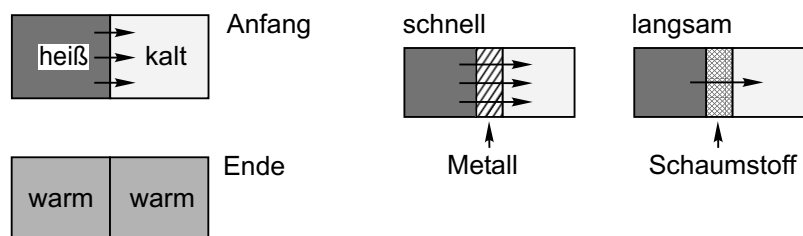


Abb. 2.3: Wärmeübergang

- d) Gewicht der Wärme: Beim Abkühlen wird ein heißer Körper nicht meßbar leichter (Abb. 2.4). Wir sehen daher die Wärme als gewichtslos an. Was Wärme ist, können wir nicht sagen. Wir versuchen hier nur, sie durch ihre Eigenschaften zu kennzeichnen.

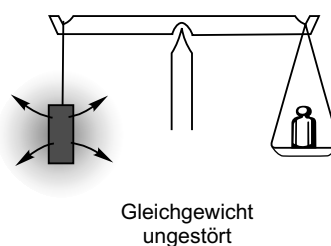


Abb. 2.4: Gewicht der Wärme.

- e) Ausdehnung und Wärmeaustausch: Die Temperatur eines Gummibandes hängt bei gleichem Wärmehalt von der Dehnung ab. Bei Streckung erwärmt sich das Band, und es beginnt langsam Wärme in die Umgebung abzuströmen, bis die Übertemperatur verschwunden ist (Abb. 2.5). Wird das Gummiband dann entspannt, so kühlt es sich ab, und die Wärme beginnt wieder aus der Umgebung zurückzuffießen.

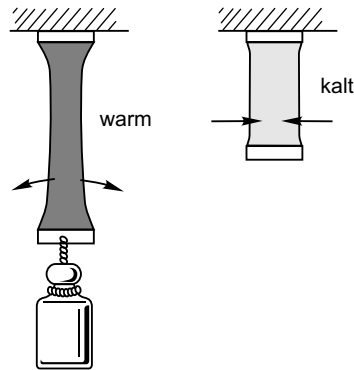


Abb. 2.5: Ausdehnung - Gummiband.

Bei Entspannung eines gasgefüllten Kolbenprobers sinkt die Temperatur des Gases, bei Verdichtung steigt sie an (Abb. 2.6). Ist der Kolbenprober nicht isoliert (nicht wärmedicht), so findet wie beim Gummiband ein Wärmeausgleich mit der Umgebung statt. Feste oder flüssige Körper verhalten sich ähnlich, nur sind die beobachteten Wirkungen kleiner.

Der Vergleich mit einem Schwamm (Abb. 2.7) zeigt sehr anschaulich, wie das „Vollsaugen“ des Gases im Kolbenprober oder irgendeines Körpers mit Wärme und das Herausdrücken der Wärme zu verstehen ist. Dieses Verhalten der Materie werden wir später näher untersuchen.

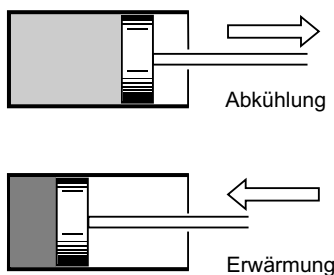


Abb. 2.6: Gas im Kolben.

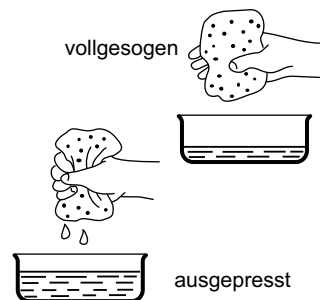


Abb. 2.7: Schwamm-Modell.

- f) Wirkungen der Wärme: Die wichtigste Folge einer Wärmezufuhr ist die Temperatursteigerung. Darüber hinaus werden jedoch zahlreiche Nebenwirkungen beobachtet (Abb. 2.8). So versucht sich ein Metallstab auszudehnen, ein Bimetallstreifen zu krümmen, wird Eisen unmagnetisch, sinkt die Klemmenspannung einer Knallgaskette, schmilzt

Eis, und Wasser verdampft. Bemerkenswert ist, daß das tauende Eis und das siedende Wasser dabei nicht wärmer werden, nur die Schmelzwasser und die Dampfmenge werden größer. Diese Umwandlungen sind Ausnahmen, bei denen die Hauptwirkung der Wärme nicht spürbar wird. Bei Wärmeentzug verschwinden die Effekte wieder: Der Metallstab wird kürzer, das Bimetall streckt sich, Eisen wird wieder magnetisch, Wasser gefriert usw.

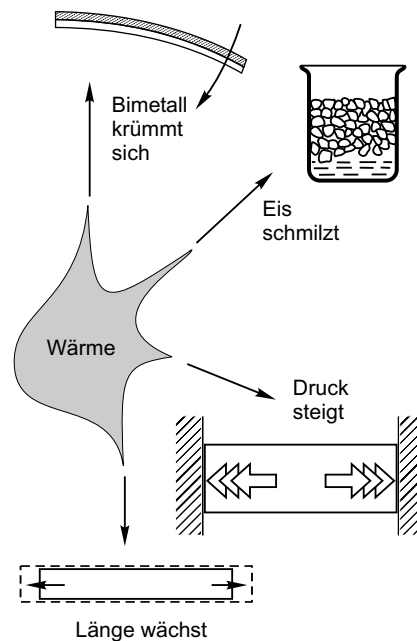


Abb. 2.8: Wirkungen der Wärme.

Wie einigen Lesern schon aufgefallen sein wird, unterscheidet sich das, was wir bis jetzt als Wärme bezeichnet haben, grundsätzlich von dem, was die herkömmliche Thermodynamik darunter versteht. Dort bezeichnet das Wort „Wärme“ eine besondere Übertragungsform der Energie. In unserer Darstellung dagegen ist die Wärme eher mit der elektrischen Ladung, der Masse, der Stoffmenge vergleichbar. Der Name „thermische Ladung“ wäre zum Beispiel bei uns durchaus sinnvoll. Um Verwechslungen mit dem herkömmlichen physikalischen Begriff zu vermeiden, werden wir deshalb in Zukunft das Wort „Wärme“ und seine Zusammensetzungen mit einem Stern (\*) versehen, wenn der neue Begriff gemeint ist, und mit einem Punkt (•), wenn es der übliche sein soll.

### 2.1.2 Wärmemaß\*

Bis jetzt hatten wir die Wärme\* mit ihren Eigenschaften und Auswirkungen rein qualitativ betrachtet. Um auf diesen Anschauungen eine Theorie aufzubauen, die sich experimentell überprüfen läßt, brauchen wir Maße für die Menge der Wärme\* und die Stärke ihrer Wirkungen. Ehe wir diese Maße definieren können, müssen wir noch einige Vorüberlegungen anstellen.

Eine erste Folge der angenommenen Unzerstörbarkeit der Wärme\* ist, daß ein wärmeerzeugender\* Vorgang niemals wie in einem zurückgespulten Film genau rückwärts ablaufen kann. Sonst müßte nämlich die entstandene Wärme\* wieder zerstört werden, was unseren Voraussetzungen widerspricht. Wenn also ein Vorgang umkehrbar ist, das heißt, da er alle Teilschritte auch in entgegengesetzter Richtung durchlaufen kann, so wissen wir, daß dabei keine Wärme\* entsteht. Um Fehler durch eine unkontrollierte Vermehrung zu vermeiden, werden wir sinnvollerweise verlangen, daß die Wärme\* nur durch umkehrbare Vorgänge auf die Meßvorrichtung übertragen werden darf. Das erschwert uns zwar sehr die Messung, ist aber zunächst unumgänglich.

Was für Vorgänge sind umkehrbar? Die im vorigen Abschnitt unter a) bis c) genannten sicherlich nicht. Daß zu einer brennenden Kerze die an die Umgebung abgegebene Wärme\* und die Abgase zurückströmen und der Kerzenstumpf wieder länger wird, hat man nie beobachtet. Auch daß sich die Wärme\* an einem Ort freiwillig zusammenballt oder von einem kälteren auf einen wärmeren Körper fließt, kommt nie vor. Überhaupt ist bei allen freiwillig anlaufenden Vorgängen Umkehrbarkeit kaum zu erwarten, denn sonst wäre nicht einzusehen, warum sie nicht ebenso freiwillig die entgegengesetzte Richtung einschlagen.

Dagegen können die früher unter e) bis f) erwähnten Vorgänge wenigstens im Idealfall auch streng rückwärts laufen. Wenn man zum Beispiel ein gut isoliertes Gummiband in Stufen dehnt, wird es schrittweise wärmer und kehrt in den gleichen Stufen in den Ausgangszustand zurück, wenn es entsprechend entspannt wird. Auch der Wärmeaustausch\* des Bandes mit der Umgebung ist grundsätzlich genau umkehrbar. Falls man nämlich so langsam vorgeht, daß das Band beim Dehnen nicht merklich wärmer bzw. beim darauffolgenden Entspannen nicht merklich kälter wird als die Umgebung, dann verschwindet der Unterschied zwischen Hin- und Rückweg, der sich gerade im Temperaturverlauf äußert (Abb. 2.9). Ferner sind die durch Wärmezufuhr\* hervorgerufenen Änderungen der Temperatur, Länge, des Volumens, Aggregatzustandes usw. im allgemeinen ebenfalls umkehrbar.

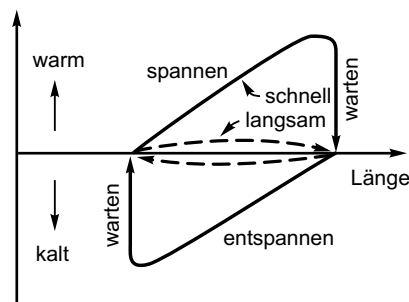


Abb. 2.9: Spannen und Entspannen des Gummibands.

Um nun eine irgendwo vorhandene Wärmemenge\* quantitativ zu bestimmen, ist zum Beispiel folgender Weg denkbar: Wir könnten die Wärme\* einem Stab von einem Meter zuführen. – Dabei machen wir uns zunächst keine Gedanken darüber, wie das im einzelnen geschehen kann. – Der Stab würde sich ausdehnen. Bei der Länge von 1.001 m könnten

wir die Wärmezufuhr\* unterbrechen und einen neuen, gleichen Stab nehmen und genauso wie oben verfahren. Danach würden wir einen dritten, vierten gleichartigen Stab benutzen usw., bis alle Wärme\* untergebracht ist. Statt jeweils einen neuen Stab zu verwenden, kann auch immer derselbe genommen werden, wenn man ihn nur vor jedem Meßschritt „entleert“, das heißt durch Abkühlen wieder auf genau 1 m Länge bringt. Der Annahme, daß zur Längenausdehnung eines Stabes von 1 m auf 1.001 m immer dieselbe Wärmemenge\* nötig ist, steht nichts im Wege. Wir brauchten also nur die auf diese Weise erwärmten Stäbe zu zählen und hätten darin ein Maß für die Menge der anfangs vorhandenen Wärme\*. Dieses Verfahren entspricht der Bestimmung einer Wassermenge durch Ausschöpfen (Abb. 2.10).

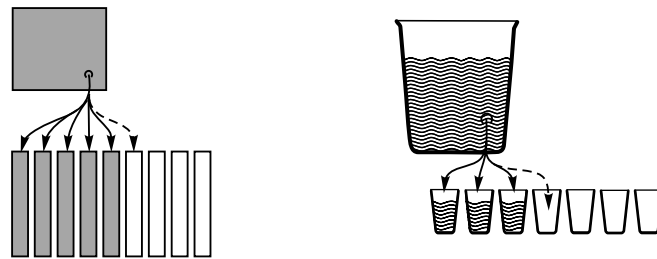


Abb. 2.10: Modelhaftes Aufteilen einer Wärmemenge.

Analog könnten wir auch Eiswürfel von gleicher Größe zum Schmelzen bringen. Die Wärmemenge\*, die einen genau definierten Eiswürfel unter festgelegten Bedingungen auf-taut, könnte dann als Einheit festgesetzt werden. Aus Erfahrung weiß man weiter, daß es für den Schmelzvorgang belanglos ist, ob man zwei räumlich getrennte oder zwei sich berührende Eiswürfel oder sogar nur einen einzigen, doppelt so schweren benutzt. Das gleiche gilt für  $n$  Eisstücke. Wir können also einfacher, statt Eiswürfel zu zählen, die aufgetaute Eismenge als Wärmemaß\* verwenden. Mit dieser Erkenntnis läßt sich eine Meßvorrichtung konstruieren, die praktisch leicht anwendbar ist. Das Schmelzwasser nimmt nämlich ein geringeres Volumen ein als das Eis. Diese Volumenänderung können wir zur Anzeige nutzen. Wir verwenden zum Beispiel eine Eis-Wasser-Flasche mit aufgesetzter Kapillare („Bunsensches Eiskalorimeter“), an der wir den Wasserspiegel bzw. die Volumenänderung des Wassers verfolgen können (Abb. 2.11). Bei Wärmezufuhr\* sinkt der Wasserspiegel, bei Wärmeabgabe\* (Eis gefriert) steigt er. Diese Anordnung entspricht bei der Volumenbestimmung etwa einem Meßzylinder, in den die zu messende Wassermenge abgefüllt wird.

### 2.1.3 Ablauf der Wärmemessung\*

Nun müssen wir uns noch überlegen, wie wir die Wärme\* von einem Gegenstand auf die Eis-Wasser-Flasche oder irgendein anderes „Kalorimeter“ (z.B. einen Satz gleicher Meterstäbe) wirklich übertragen können. Wie wir schon wissen, dehnt sich ein Körper bei Wärmezufuhr\* aus und zieht sich bei Wärmeabgabe\* zusammen, und umgekehrt gibt er beim Verdichten Wärme\* ab und nimmt beim Entspannen wieder welche auf. Diese

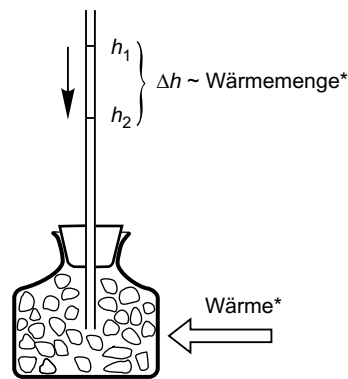


Abb. 2.11: Prinzip der Eiswasserflasche.

Erscheinung läßt sich zur Wärmeübertragung\* ausnutzen, genauso wie Wasser mit einem Schwamm von einem Gefäß in ein anderes befördert werden kann. Als praktische Ausführung können wir uns den schon erwähnten gasgefüllten Kolbenprober denken, der wärmedicht eingekleidet und an dessen Stirnseite der Hahn durch ein „Wärmeventil“ ersetzt ist (Abb. 2.12). Den Kolbenprober kann man mit verschiedenen zu untersuchenden Gegenständen in Berührung bringen. Auch andere Hilfskörper, zum Beispiel das Gummiband, wären grundsätzlich geeignet.

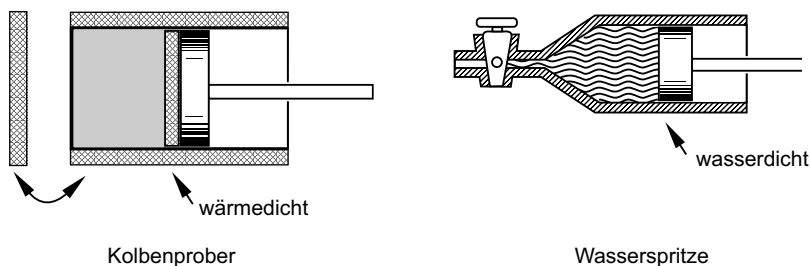


Abb. 2.12: Vergleich Kolbenprober - Wasserspritze.

Wenn wir etwa wissen wollen, wieviel Wärme\* notwendig ist, um einen vorgegebenen Stab von 1 m auf 1.001 m auszudehnen, dann könnte sich der Meßvorgang folgendermaßen abspielen (Abb. 2.13):

- a) Der Kolbenprober berührt im Ausgangszustand unsere Eis-Wasser-Flasche mit offenem „Ventil“. Wir saugen einen Teil Wärme\* heraus; der Wasserspiegel in der Kapillare steigt.
- b) Dann trennen wir den Kolbenprober von der Flasche und verbinden ihn mit dem Stab, wobei wir zwischendurch auf dem Wege das „Ventil“ schließen, um Wärmeverluste\* zu vermeiden.
- c) Wir drücken solange Wärme\* in den Stab, bis seine Länge sich im gewünschten Sinne verändert hat.

- d) Den Rest der Wärme\* befördern wir wieder bei zwischendurch geschlossenen „Ventilen“ zur Eis-Wasser-Flasche und stellen die Verbindung zu ihr her.
- e) Den Überschuß drücken wir in das Kalorimeter zurück. Der Wasserspiegel in der Kapillare sinkt dadurch etwas, während der Kolbenprober in seine Ausgangsstellung zurückkehrt.

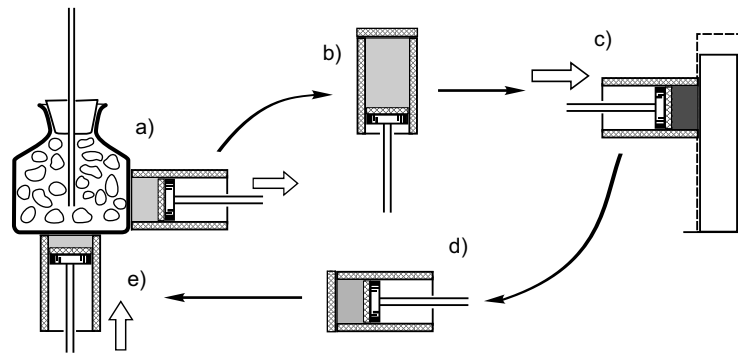


Abb. 2.13: Schematischer Ablauf einer Wärmemessung\*.

Der Höhenunterschied im Steigrohr zwischen Anfangs- und Endzustand sollte dann der dem Stab zugeführten Wärme\* proportional sein, wenn während des ganzen Vorganges Wärme\* weder in die Umgebung ab- oder von dorthin zugeströmt noch im Innern entstanden ist. Den ungewollten Austausch von Wärme\* können wir durch gute Isolation verhindern, die Entstehung, indem wir auf strenge Umkehrbarkeit achten.

Wie weit ist die letzte Bedingung bei unserem Verfahren erfüllbar? Wir haben gesehen, daß die Schritte a), c) und e) umkehrbar gestaltet werden können, wenn man sie nur hinreichend langsam ausführt. Natürlich muß überdies jede Reibung zwischen Kolben und Stiefel vermieden werden, die unweigerlich zur Wärmeerzeugung\* führt. Bei den Schritten b) und d) entstehen jedoch Schwierigkeiten. Bringen wir nämlich den Kolbenprober in Berührung mit einem heißeren Körper, so wird der Stempel von selbst herausgedrückt, oder es steigt der Druck im Zylinder, wenn wir den Kolben festhalten. Das geschieht, weil Wärme\* vom heißen Körper in den kälteren Kolbenprober strömt und sich dadurch das Gas auszudehnen sucht. Vorgänge, die von selbst ablaufen, dürfen wir während der Messung nicht zulassen, wie wir uns im vorigen Abschnitt überlegt haben. Bevor wir den Kolbenprober mit dem Körper verbinden, müssen wir also vom Gas im Innern soweit vorverdichten und damit erwärmen, bis der Stempel einer kurzen Berührung in Ruhe bleibt. Erst dann dürfen wir Wärme\* vom heißen Körper absaugen. Entsprechend verfährt man, wenn der Körper kälter ist als der Kolbenprober. Unter diesen Vorsichtsmaßregeln sind auch die Schritte b) und d) umkehrbar.

Damit haben wir tatsächlich ein brauchbares Meßverfahren gefunden, das wir uns folgerichtig aus den anfangs gemachten Annahmen überlegt haben. Diese lauten, kurz zusammengefaßt:

- a) Jeder Körper enthält in einem bestimmten Zustand eine bestimmte Wärmemenge\*.

b) Die Wärme\* ist erzeugbar, aber unzerstörbar.

Gegenüber früher sind wir aber jetzt in der Lage, diese Voraussetzungen quantitativ zu überprüfen. Um die Annahme a) aufrechterhalten zu können, muß sich als Wärmehalt\* eines Körpers in einem festen Zustand, der nach dem obigen oder einem ähnlichen Verfahren etwa bezüglich eines Normalstandes gemessen wird, stets derselbe Wert ergeben, unabhängig davon, ob wir zum Beispiel den Kolbenprober oder ein Gummiband zur Wärmeübertragung\* verwenden, ob wir Eisstücke oder Meterstäbe zählen, richtige Eichung vorausgesetzt. Um die Annahme b) zu prüfen, könnte man Wärme\* aus einem Kalorimeter entnehmen, auf irgendeine nach außen wärmedicht abgeschlossene Versuchsanordnung verteilen, zum Beispiel auf den Kessel einer Dampfmaschine, ein Glühlicht oder ein Thermoelement übertragen, und müßte dann nach dem Versuch die verstreute Wärme\* wieder etwa mit dem Kolbenprober „einsammeln“ und in das Kalorimeter zurückbringen. Wenn alle benutzten Körper am Ende ihren Ausgangszustand erreicht haben, dann wissen wir aufgrund der Annahme a), daß sie nicht mehr Wärme\* enthalten als zu Beginn und daß alle zusätzlich entstandene Wärme\* sich im Kalorimeter befinden muß, wo wir ihre Menge unmittelbar feststellen können. Der Satz b) ist falsch, wenn wir auch nur einen Versuch finden, wo das Kalorimeter am Ende weniger Wärme\* anzeigt als am Anfang.

Die Erfahrung zeigt nun – mittelbar –, daß unsere Voraussetzungen tatsächlich zutreffen. Damit ist die Wärme\* durch das obige Meßverfahren als physikalische Größe, die wir mit  $S$  bezeichnen wollen, erklärt. Wir sagten „mittelbar“, weil sich nämlich später (Abschn. 2.5.1) herausstellen wird, daß man die Wärme\* mit der Entropie in der herkömmlichen Thermodynamik gleichsetzen kann, so daß man einfach durch Vergleich mit dieser Größe auf die Eigenschaften der Wärme\* zurückschließen kann. Daher können wir uns hier und im folgenden auch auf die Erfahrung berufen, ohne die Messungen gemacht zu haben, weil sich die Ergebnisse, die die Versuche ergeben würden, leicht vorhersagen lassen.

## 2.2 Arbeit und Temperatur

Die Wärmeübertragung\* ist mit Arbeitsaufwand verbunden, denn die Bewegung des Kolbens, die Dehnung des Gummibandes usw. kosten Arbeit. Mit den Energieumsätzen bei diesen Vorgängen wollen wir uns im folgenden befassen.

### 2.2.1 Potentielle Energie und Energiesatz

Wird eine Wassermasse  $dm$  von einem Behälter (I) in einen anderen (II) übertragen, wobei die Lage der Behälter sich um die Höhe  $\Delta h$  unterscheidet, so muß die Hubarbeit

$$dW = \Delta h \cdot g \cdot dm \quad (2.1)$$

geleistet werden ( $g =$  „Erdbeschleunigung“). Diese Hubarbeit wird gespeichert und ist wiedergewinnbar bei Umkehrung des Vorgangs. Das setzt voraus, daß wir den Hubvorgang auch wirklich umkehrbar gestalten. Man nennt eine derartige gespeicherte Arbeit auch

potentielle (oder Lage-) Energie  $E$  und sagt, daß der Wassermenge  $dm$  im Behälter II eine potentielle Energie zukommt, und zwar ein Betrag, der gegenüber dem Wert am Ort I um  $dW$  größer ist,

$$dE_{II} - dE_I = dW \quad . \quad (2.2)$$

Man berücksichtigt dabei, daß  $dm$  auch im Behälter I – etwa gegenüber einem noch tiefer liegenden Gefäß – noch eine Lageenergie besitzen kann. Der absolute Wert dieser Energie ist nicht bestimmbar, sondern immer nur der Unterschied gegenüber einem irgendwie gewählten Bezugspunkt.

Betrachten wir nun entsprechend den Vorgang der Wärmeübertragung\*. Wird zum Beispiel mit dem Kolbenprober eine Wärmemenge\*  $dS$  von einem kalten (I) auf einen heißen Körper (II) „gehoben“, so geschieht das unter Arbeitsaufwand. Auch diese „Hubarbeit“  $dW$  ist bei einiger Vorsicht wiedergewinnbar, da der Vorgang ja grundsätzlich umkehrbar ist. Der Wärme\*  $dS$  können wir im Körper II eine potentielle Energie zuschreiben, die gegenüber dem möglicherweise noch vorhandenen Betrag in I um  $dW$  größer ist:

$$dE_{II} - dE_I = dW \quad . \quad (2.3)$$

Ebenso erfordert es Arbeit  $dW$ , wenn wir eine kleine elektrische Ladungsmenge  $dQ$  von einem Körper (I) auf einen zweiten, „höhergeladenen“ (II) hinüberbefördern.  $dW$  läßt sich vollständig zurückerhalten, wenn man die Ladungsverschiebung rückgängig macht. Der Unterschied des potentiell verfügbaren Arbeitsvorrates  $dE$  beim Aufenthalt der Ladung im Körper II gegenüber I beträgt, genau wie in den schon behandelten Fällen,

$$dE_{II} - dE_I = dW \quad . \quad (2.4)$$

Neben den bisher kennengelernten Arten, Arbeit zu speichern, gibt es noch eine ganze Reihe anderer. So stellt eine gespannte Stahlfeder, ein fließendes Geschoß oder ein laufendes Schwungrad, ein geladener Kondensator, eine stromführende Spule usw. einen bestimmten Arbeitsvorrat oder, wie man auch sagt, eine bestimmte (elastische, kinetische, elektrische, magnetische usw.) Energie dar. Bei allen in der Natur beobachteten Vorgängen geht gewöhnlich Arbeit von einer Speicherform in eine andere über. Wenn man zum Beispiel eine Stahlkugel auf eine starre Unterlage fallen läßt, dann wird die anfänglich vorhandene potentielle Energie (gespeicherte Hubarbeit) beim Sinken zunächst in kinetische Energie (gespeicherte Beschleunigungsarbeit) und dann beim Aufprall weiter in elastische Energie (gespeicherte Verformungsarbeit) umgewandelt. Beim Hochschnellen spielt sich der Vorgang in umgekehrter Reihenfolge ab.

Es war eine der bedeutsamsten Leistungen der Physik des vorigen Jahrhunderts, erkannt zu haben, daß man Arbeit zwar von einer Speicherform in eine andere überführen kann, daß aber der gesamte Vorrat unveränderlich ist, also Arbeit sich weder erschaffen noch vernichten läßt. Wenn demnach Energie von einer Stelle verschwindet, muß sie in irgendeiner Gestalt anderswo wieder auftreten und umgekehrt. Diese Erkenntnis wird gewöhnlich als Satz von der Erhaltung der Energie bezeichnet.

Angewandt auf den für uns wichtigen Fall der Wärmeübertragung\*, folgt aus dem Energieerhaltungssatz, daß die verrichtete Arbeit  $dW$  – übrigens genau wie im Falle der Wasser – oder Ladungsverschiebung – unabhängig vom Wege und den benutzten Hilfsmitteln (Kolbenprober, Gummiband usw.) sein muß (Abb. 2.14). Sonst könnte man nämlich, indem man die Wärme\* auf einem Wege hin- und auf einem anderen wieder zurückbefördert, Arbeit aus Nichts erzeugen oder im Nichts verschwinden lassen im Widerspruch zum Energiesatz.

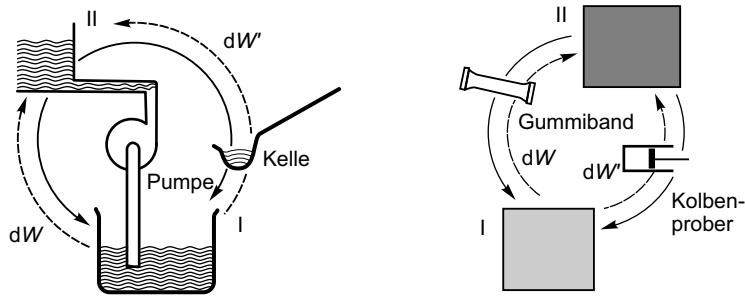


Abb. 2.14: Potentielle Energie und Energiesatz beim Wärmeübertragung\*.

### 2.2.2 Wärmepotential\*

Unter dem „Potential“  $\psi$  an einem bestimmten Ort versteht man allgemein die potentielle Energie  $dE$  einer kleinen Menge  $dM$  (Stoff, Ladung Masse, Wärme\* usw.) an dieser Stelle, geteilt durch diese Menge selbst:

$$\psi = \frac{dE}{dM} \quad . \quad (2.5)$$

Damit ist der Unterschied des Potentials  $\Delta\psi$  zwischen zwei Orten gegeben durch den Quotienten aus der „Hubarbeit“  $dW$  für die Menge  $dM$  – das ist die Arbeit, die beim Übertragen von  $dM$  von der einen Stelle zur anderen aufzuwenden ist – und  $dM$ :

$$\Delta\psi = \frac{dW}{dM} \quad . \quad (2.6)$$

Nur  $\Delta\psi$  ist wirklich bestimmbar, nicht  $\psi$  selbst. Während die potentielle Energie (für kleine  $M$ ) der Menge proportional ist, ist das Potential davon unabhängig, also nur noch eine Funktion des Ortes.  $\psi$  können wir gewissermaßen als „Arbeitsniveau“ auffassen, auf dem sich die (Wasser-, Elektrizitäts-, Wärme\*-, ...) Menge befindet. Der Arbeitsvorrat, die potentielle Energie, ist dann das Produkt aus der Höhe des Niveaus und der darauf befindlichen Menge, die Hubarbeit die zum Anheben auf ein höheres Niveau erforderliche Energie.

Beispiele:

a) Schwerkraft:  $dW = dm \cdot g \cdot \Delta h =$  Hubarbeit für die Masse  $dm$  im Schwerfeld,

$$\frac{dW}{dm} = \Delta(g \cdot h) \quad , \quad g \cdot h = \text{Schwerepotential.} \quad (2.7)$$

b) Elektrostatik:  $dW =$  Verschiebungsarbeit der Ladung  $dQ$  im elektrischen Feld,

$$\frac{dW}{dQ} = \Delta\varphi \quad , \quad \varphi = \text{elektrisches Potential.} \quad (2.8)$$

c) Wärmelehre:  $dW =$  Arbeit für die Übertragung der Wärmemenge\*  $dS$ ,

$$\frac{dW}{dS} = \Delta T \quad , \quad T = \text{thermisches Potential.} \quad (2.9)$$

Wir definieren durch diese Gleichung für die Wärme\* ein Potential und bezeichnen es mit  $T$ . Diese Größe können wir bisher nur relativ zu einem Bezugskörper (zum Beispiel Eis-Wasser-Flasche) bestimmen. Die potentielle Energie  $dE$  einer Wärmemenge\*  $dS$  in einem Körper mit dem Wärmepotential\*  $T$  ist

$$dE = T \cdot dS \quad . \quad (2.10)$$

Zerlegt man einen erhitzten Gegenstand und führt einem Teilstück aus irgendeinem Bezugskörper eine kleine Wärmemenge\* zu, so ist die dafür notwendige Arbeit ebenso groß, wie sie für den unzerlegten Gegenstand wäre.  $T$  ändert sich also beim Zerlegen nicht. Beim elektrischen Potential ist das anders. Um das Potential eines geladenen Leiters zu bestimmen, mißt man im allgemeinen die Arbeit, die zum Heranführen einer Probeladung  $dQ$  aus dem Unendlichen als Bezugsort notwendig ist (Abb. 2.15). Beim Zerlegen verteilt sich die ursprüngliche Ladung auf eine größere Oberfläche, die Feldliniendichte und damit die Feldkräfte, gegen die die Arbeit verrichtet werden muß, sinken.

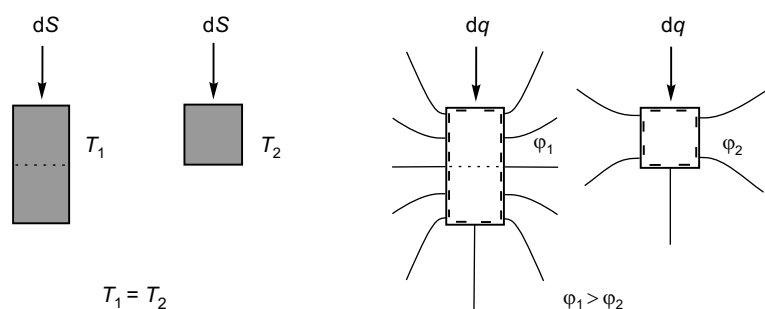


Abb. 2.15: Vergleich elektrische Ladung und Wärme\* im Potentialfeld.

### 2.2.3 Thermische Spannung

Ein Körper wird schrittweise mit kleinen Wärmeportionen\*  $dS$  aufgeheizt, etwa mit Hilfe des Kolbenprobers. Bei jedem Schritt müssen wir das Gas stärker verdichten, also mehr Arbeit aufwenden, um die Wärme\* in den Körper hineinzudrücken. Es entsteht der Eindruck, als ob die Wärme\* in dem Körper unter einem Druck oder einer Spannung steht, die mit dem Erhitzungsgrad ansteigt. Diese „thermische Spannung“ wollen wir  $t$  nennen. Diese Erscheinung ist uns beim Wassertransport von einem Behälter mit dem hydrostatischen

Druck  $p_0$  zu einem anderen mit dem Druck  $p_1$  selbstverständlich, da der Wasserspiegel dauernd ansteigt (Abb. 2.16). Bei der Übertragung des Wasservolumens  $dV$  wenden wir im ersten Schritt die Arbeit  $dW_0 = -p_0 \cdot dV$  auf. Das Vorzeichen ist negativ, weil es tatsächlich ein Gewinn und kein Aufwand ist. (Nach allgemeiner Vereinbarung wird eine Zufuhr zu dem betrachteten System positiv, eine Abgabe negativ gerechnet.) Im zweiten Schritt muß die Arbeit  $dW_1 = +p_1 \cdot dV$  verrichtet werden. Der gesamte Aufwand ist dann

$$dW = (p_1 - p_0)dV \quad . \quad (2.11)$$

Ebenso sollte sich (Abb. 2.16) die Arbeit für die Überführung der Wärme\* aus den beiden Anteilen  $dW_0 = -t_0 \cdot dS$  und  $dW_1 = t_1 \cdot dS$  zusammensetzen, die gegen die angenommenen thermischen Spannungen  $t_1$  und  $t_0$  zu verrichten sind:

$$dW = (t_1 - t_0) dS \quad . \quad (2.12)$$

Wenn man andererseits die Hubarbeit aus den Potentialen berechnet, so erhält man

$$dW = (T_1 - T_0) dS \quad . \quad (2.13)$$

Es steht demnach nichts im Wege, das Wärmepotential\*  $T$  auch als Spannung aufzufassen und mit  $t$  gleichzusetzen:

$$T \equiv t \quad . \quad (2.14)$$

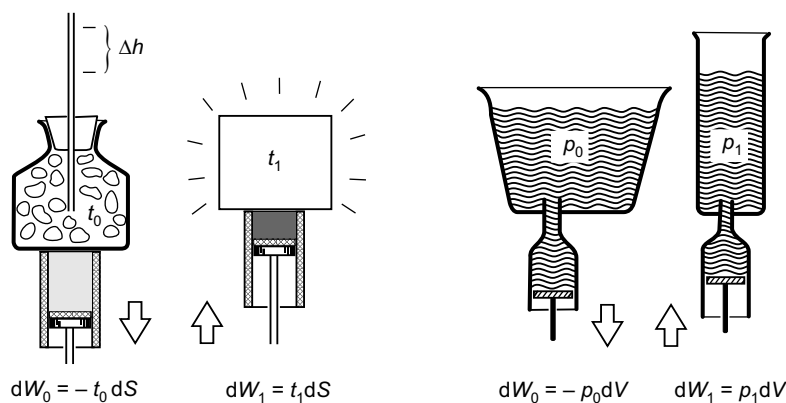


Abb. 2.16: Thermische Spannung und Wärmeübertragung\*.

## 2.2.4 Temperatur

Die eingeführte thermische Spannung geht, wie die Erfahrung lehrt, mit unserem Empfinden für kalt und warm, das heißt mit unserem Temperaturempfinden, parallel. Je heißer ein Körper sich anfühlt, um so größer ist sein thermisches Potential. Diese Größe ist also ein Maß für die Temperatur eines Körpers; durch sie können wir die Temperatur als physikalische Größe definieren. Wenn wir das tun, dann entspricht der Temperatureausgleich

aneinandergrenzender Körper völlig dem Ausgleich des Druckes miteinander verbundener Gefäße und dem des elektrischen Potentials sich berührender Leiter.

Der Potentialunterschied zwischen Eiswasser und siedendem Wasser bei 1.013 bar (= 1 atm) erweist sich als immer gleich und unabhängig von der Größe und Art der Gefäße. Die Wärmeeinheit\* können wir so wählen, daß dieser Potentialunterschied in 100 Einheiten zerfällt und wir eine Temperaturskala erhalten, die sich mit der herkömmlichen vergleichen läßt (Abb. 2.17).

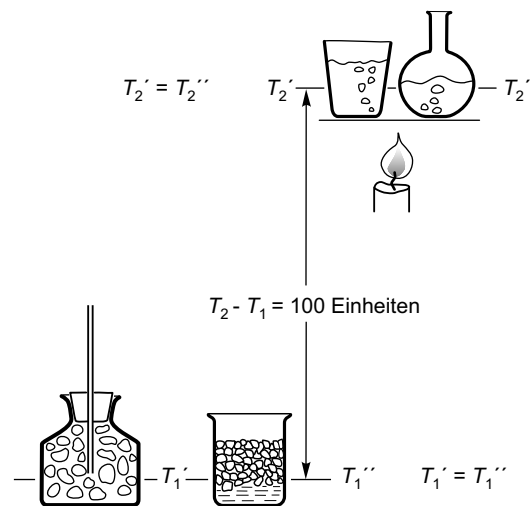


Abb. 2.17: Temperatur als thermische Spannung.

### 2.2.5 Wärmekraftmaschine

Denken wir an den Versuch, wo ein Körper schrittweise aufgeheizt wurde. Kehren wir diesen Vorgang um, so muß ja die aufgebrauchte Arbeit wieder frei werden. Nach diesem Prinzip arbeitet eine Wärmekraftmaschine\*. Sie entnimmt einem Wärmespeicher\* mit der meist festen Temperatur  $T_1$  eine Wärmemenge\*  $S$  und gibt sie an einen anderen Speicher mit der Temperatur  $T_0$  wieder ab. Die Wärmemenge\*  $S$  geht von dem Potential  $T_1$  nach  $T_0$  über. Bei verlustfrei arbeitender Maschine wird dabei die Arbeit  $W$  gewonnen (negatives Vorzeichen!):

$$W = -S (T_1 - T_0). \quad (2.15)$$

Genauso arbeitet auch ein Wasserrad oder eine Turbine, wenn sie zwischen zwei Wasserbehältern verschiedenen hydrostatischen Druckes geschaltet wird (vgl. auch Wassermühle). Auch in der Elektrodynamik kennen wir eine ähnliche Kraftmaschine, den Elektromotor (Abb. 2.18).

### 2.2.6 Thermische Arbeit

Wenn wir in einen Gegenstand Wärme\* hineindrücken, dann müssen wir gegen seine thermische Spannung  $T$  Arbeit verrichten, genau wie beim Aufladen eines Körpers gegen

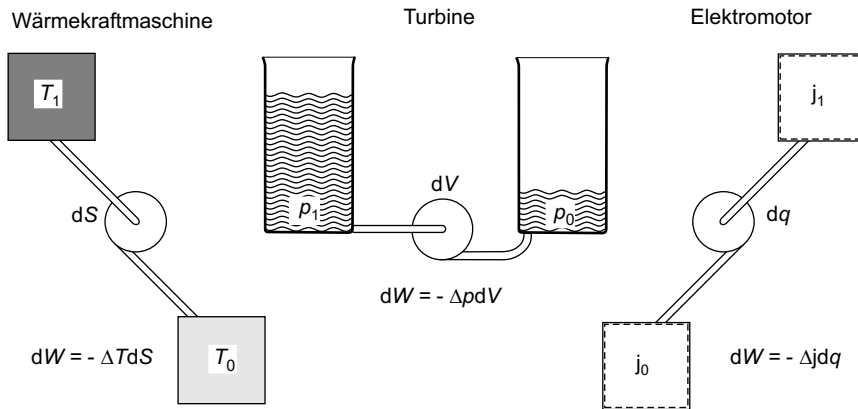


Abb. 2.18: Vergleich einer WärmeKraftmaschine mit einem Wasserrad.

sein elektrisches Potential  $\varphi$  und dem Füllen einer Gummiblase mit Wasser gegen den innen herrschenden Druck  $p$ . Bei der Zufuhr der Wärme\*  $dS$ , der Ladung  $dQ$  oder des Wasservolumens  $dV$  beträgt diese

$$dW = T \cdot dS \quad \text{thermische Arbeit,}$$

$$dW = \varphi \cdot dQ \quad \text{elektrische Arbeit,}$$

$$dW = p \cdot dV \quad \text{mechanische Arbeit.}$$

Die thermische Arbeit darf nicht mit der Hubarbeit verwechselt werden, die während der Übertragung (zum Beispiel am Kolbenprober) zu verrichten ist. Hat nämlich der Körper, aus dem die Wärme\* stammt, dieselbe Temperatur wie der betrachtete Gegenstand, dann verschwindet die Hubarbeit, nicht aber die thermische.

### 2.2.7 Wärmekapazität\*

Die Temperatur  $T$  ist im allgemeinen dem Wärmehalt\*  $S$  eines Körpers nicht proportional (Abb. 2.19). Ein extremes Beispiel ist die Eis-Wasser-Flasche. Wenn man ihr Wärme\* zuführt, so ändert sich  $T$  nicht, solange noch Eis vorhanden ist.

Um das thermische Verhalten eines Körpers zu beschreiben, gibt man gewöhnlich nicht  $T$  als Funktion von  $S$  an, sondern bevorzugt die Wärmekapazität\*  $C'$ , das ist die bei einer

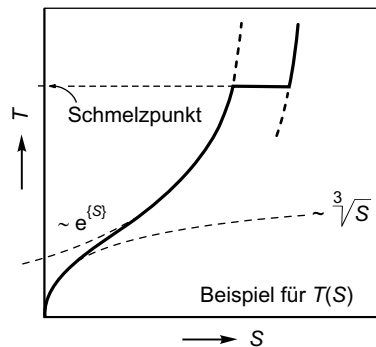


Abb. 2.19: Wärmekapazität\*: Temperatur  $T$  als Funktion des Entropiegehalts  $S$ .

Erhöhung der thermischen Spannung um eine Einheit aufgenommene Wärme\*:

$$C' = \frac{dS}{dT} . \quad (2.16)$$

Analog dazu ist die Kapazität eines geladenen Körpers definiert:

$$C = \frac{dQ}{d\varphi} . \quad (2.17)$$

$C'$  ist vom Zustand des Körpers abhängig – zum Beispiel von seiner Temperatur oder dem Druck –, aber auch von den Bedingungen, unter denen er aufgeheizt wird. So nimmt ein Körper mehr Wärme\* auf, wenn man ihn sich frei ausdehnen läßt, als wenn man ihn dabei behindert.

## 2.3 Wärmebildung\*

Dieser Abschnitt befaßt sich mit den Bedingungen und Folgen der Wärmeerzeugung\*, die bisher nur als störende Nebenerscheinung möglichst ausgeschlossen wurde.

### 2.3.1 Absolute Temperatur

Wir stellen zwei einfache Versuche einander gegenüber. Damit ein ungewollter Wärmeaustausch\* mit der Umgebung die Ergebnisse nicht verfälscht, muß man entweder die Probestkörper gut isolieren oder schnell genug arbeiten.

- a) Wir dehnen ein Gummiband: Es wird Arbeit aufgewandt;  $T$  steigt. Wir lassen das Gummiband sich auf die alte Länge zusammenziehen (nicht schnellen!): Die Arbeit wird zurückgewonnen;  $T$  fällt auf den alten Wert (Abb. 2.20). Der Dehnungsvorgang ist umkehrbar. Es wird keine Wärme\* erzeugt, denn das Band ist am Ende genauso kalt oder warm wie am Anfang.
- b) Wir biegen ein weiches Stück Flacheisen: Es wird Arbeit verrichtet;  $T$  steigt. Wir biegen das Eisen zurück: Es ist wieder Arbeit notwendig;  $T$  steigt nochmals an (Abb.

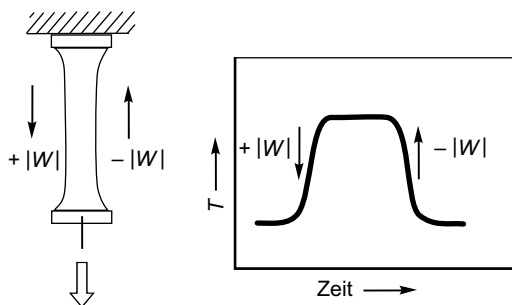


Abb. 2.20: Dehnen eines Gummibands.

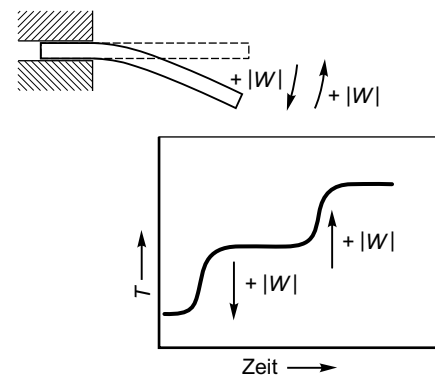


Abb. 2.21: Biegen eines Flacheisens.

2.21). Dieser Biegevorgang ist nicht umkehrbar. Zwar ist das Eisen in seine Ausgangslage zurückgekehrt, aber es ist jetzt wärmer. Erst wenn wir etwas Wärme\* abführen, wird der ursprüngliche Zustand ganz erreicht, abgesehen von einer hier unwesentlichen, leichten Versprödung des Werkstoffes. In diesem Fall wird offenbar Wärme\* erzeugt und die aufgebrauchte Arbeit verbraucht.

Wir wollen das Ergebnis verallgemeinern und quantitativ fassen. Wenn in einem Körper eine kleine Wärmemenge\*  $S_e$  entstehen soll, dann kann sie nur unter Energieaufwand gegen dessen thermische Spannung  $T$  gebildet werden. Führen wir nämlich die entstandene Wärme\* ab und stellen so den alten Zustand des Körpers wieder her, so muß der Betrag der dabei abgegebenen thermischen Arbeit,  $|W| = T \cdot S_e$  nach dem Energieerhaltungssatz gleich der bei der Bildung verbrauchten Arbeit  $W_v$  sein:

$$T \cdot S_e = W_v \quad . \quad (2.18)$$

Aus dieser Gleichung folgt ein wichtiges Ergebnis: Da wir  $S_e$  und  $W_v$  messen können, läßt sich  $T$  berechnen. Der Nullpunkt des thermischen Potentials ist also im Gegensatz zum elektrischen nicht willkürlich wählbar, die Temperatur ist absolut bestimmbar. Weil erfahrungsgemäß Wärme\* nur unter Verbrauch, nie unter Gewinn von Arbeit gebildet wird, folgt aus  $W_v > 0$  und  $S_e > 0$ , daß auch  $T > 0$  sein muß. Es gibt demnach keine negativen Temperaturen.

Noch ein weiteres Ergebnis wollen wir festhalten: Der Wärmehalt\*  $S$  eines Körpers kann grundsätzlich auf zwei Weisen zunehmen, nämlich durch die von außen zugeführte Wärme\*  $S_z$  und die im Innern erzeugte  $S_e$ :

$$\Delta S = S_z + S_e \quad . \quad (2.19)$$

### 2.3.2 Voraussetzungen für die Wärmeentstehung\*

Wir haben gesehen, daß zur Wärmeerzeugung\* Energie erforderlich ist. Aber das scheint auch die einzige Bedingung zu sein, der dieser Prozeß unterliegt. Die beteiligten Körper vermitteln bloß den Vorgang, sie können an sich unversehrt bleiben. Beim Biegen des Flacheisens zum Beispiel ist allein Arbeit verbraucht worden, sonst hat sich nichts Wesentliches verändert. Dasselbe findet man, wenn Wärme\* in einem elektrischen Widerstand, durch Rühren einer Flüssigkeit, durch Reibung in einem Gleitlager entwickelt wird. Man kann daher umgekehrt vermuten, daß auch immer Wärme\* entstehen wird, wenn die dafür nötige Energie verfügbar ist. Die Berechtigung dieses Satzes sei mit einigen Beispielen belegt.

- a) Beim Verzögern eines fahrenden Wagens wird seine Bewegungsenergie frei. Diese kann als Hubarbeit genutzt werden, wenn man den Wagen bergauf ausrollen läßt. Es entsteht keine oder, genauer gesagt, wenig Wärme\*. Rollt der Wagen dagegen auf ebener Straße aus, dann entfällt diese Möglichkeit. Die entbundene Bewegungsenergie wird vollständig unter Wärmeerzeugung\* aufgebraucht.

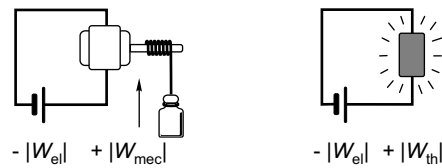


Abb. 2.22: Wärmeerzeugung\* durch elektrischen Strom.

- b) In einer galvanischen Zelle wird chemische Energie in elektrische Arbeit umgewandelt. Verwendet man die Arbeit, um etwa mit einem Elektromotor ein Gewicht zu heben, so entsteht auch keine Wärme\* (Abb. 2.22). Schaltet man statt des Motors einen ohmschen Widerstand in den Stromkreis, so kann die elektrische Arbeit nicht als potentielle Energie aufgefangen werden, sondern sie wird zur Wärmeerzeugung\* verbraucht.
- c) Die in einem verdichteten Gas gespeicherte Arbeit wird beim Ausdehnen frei. Wenn man diese Arbeit nutzt, zum Beispiel um einen kleinen Motor zu treiben, dann kühlt sich das Gas wie zu erwarten ab. Läßt man es dagegen aus dem Druckbehälter einfach ausströmen, ohne seine Arbeitsfähigkeit auszuschöpfen, dann ändert sich seine Temperatur nur wenig, weil die unter diesen Umständen erzeugte Wärme\* den Temperaturabfall wieder ausgleicht. Dieses Verhalten kann an einem kleinen Preßluftmotor sehr schön gezeigt werden: Die Abluft ist im Leerlauf warm und wird um so kälter, je stärker der Motor belastet wird.

Zusammenfassend können wir sagen, daß Wärme\* entsteht, wenn bei einem Vorgang ein Energieüberschuß nicht als Arbeit genutzt und gespeichert wird. Das trifft insbesondere für Reibungsvorgänge zu, denn Arbeit, die gegen Reibungskräfte oder gegen einen Widerstand verrichtet wird, kann nicht gespeichert werden, also so aufgefangen werden, daß sie voll wiedergewinnbar ist.

### 2.3.3 Mögliche und unmögliche Vorgänge

Die im letzten Abschnitt gewonnene Einsicht erlaubt es uns, aufgrund einer Energiebilanz zu entscheiden, ob ein Vorgang stattfinden kann oder nicht. Ein Prozeß etwa, bei dem Energie frei wird, das heißt Arbeit aus einer Speicherform nicht vollständig in eine andere umgewandelt wird, kann grundsätzlich von selbst ablaufen, nicht aber ein solcher, der Energie benötigt. Vorausgesetzt wird natürlich in beiden Fällen, daß sonst kein Naturgesetz verletzt wird. Die im ersten Fall entbundene Arbeit kann ja unter Wärmeerzeugung\* aufgezehrt werden, so daß der Energiesatz unverletzt bleibt, während im zweiten Fall die fehlende Energie von außen zugeführt werden müßte.

Nicht jeder energieliefernde Vorgang läuft aber auch tatsächlich ab. So ist etwa ein Knallgasgemisch bei Zimmertemperatur beständig, obwohl durch eine Umsetzung Energie entbunden werden könnte, oder es bleiben die Alpen erhalten, obschon bei ihrer Einebnung Arbeit gewinnbar wäre. Man spricht dann davon, daß diese Vorgänge zwar möglich, aber gehemmt sind. Diese Hemmungen sind für den Fortbestand der uns bekannten Welt

äußerst wichtig, denn sonst müßten zum Beispiel längst alle Berge verschwunden und alle organischen Stoffe und damit auch alle Lebewesen durch den Sauerstoff der Luft zerstört sein. Nur weil die Oxidation unter gewöhnlichen Umständen zu langsam abläuft, kann das Leben auf der Erde überdauern.

### 2.3.4 Verlustarbeit

Ist durch Wärmeentwicklung\* bei irgendeinem Vorgang die Arbeit  $W_v$  verbraucht worden, dann kann der volle Betrag nicht zurückgewonnen werden. Das kommt daher, weil die entstandene Wärme\* ja unzerstörbar ist und alle bekannten Orte und Speicher, wohin wir die Wärme\* überführen könnten, eine positive Temperatur besitzen, so daß mindestens die potentielle Energie  $T \cdot S$ , die sie an der kältesten uns zugänglichen Stelle besitzen würde, für uns verloren ist. Man bezeichnet daher  $W_v$  als „verlorene“, „verschlossene“ oder „entwertete“ Arbeit, weil sie nur auf Umwegen und auch nur teilweise zurückerhalten werden kann. Die in der Zeitarbeit verschlossene Arbeit heißt entsprechend Verlustleistung.

Der Arbeitsverschleiß ist das bequemste Mittel, um an einen vorgesehenen Ort Wärme\* zu bringen. Um ein Zimmer oder einen Körper aufzuheizen, wird gewöhnlich nicht Wärme\* aus einem Speicher oder einer fernen Quelle herangeführt (Ausnahme: Fernheizung), sondern an Ort und Stelle durch eine chemische Umsetzung (Feuerung, Gasbrenner) oder in einem elektrischen Widerstand (Heizwicklung) erzeugt. Wenn man die Verlustarbeit und die Temperatur des Körpers mißt, in dem die Wärme\* gebildet wird, kann man die entstandene Wärmemenge\* leicht daraus berechnen, vorausgesetzt, man besitzt bereits geeignete Thermometer.

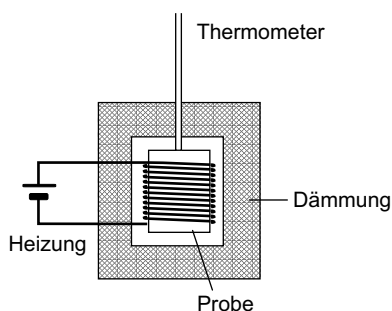


Abb. 2.23: Bestimmung von Wärmekapazitäten\*.

Diese Möglichkeit kann man nutzen, um auf einfache Weise Kalorimeter zu eichen oder um Wärmekapazitäten\* zu bestimmen. Für den letzteren Zweck etwa erzeugt man in dem isolierten Probekörper mit einer elektrischen Heizung Wärme\* und verfolgt den Anstieg der Temperatur (Abb. 2.23). Die aufgewandte elektrische Arbeit  $dW_v$  geteilt durch die gemessene Temperatur  $T$ , ergibt den Zuwachs  $dS$  des Wärmehaltes\*  $S$ . Der Quotient aus  $dS$  und dem beobachteten Temperaturanstieg  $dT$  ist die Wärmekapazität\*  $C'$ , aus der

durch Integration  $S$  ermittelt werden kann.

$$C' = \frac{dS}{dT} = \frac{1}{T} \cdot \frac{dW_v}{dT}, \quad S = S' + \int_{T'}^T C' dT \quad . \quad (2.20)$$

### 2.3.5 Wärmeleitung\*

Strömt die Wärme\*  $S$  durch eine leitende Verbindung, die wir „Leitstrecke“ nennen wollen, von einem Körper mit der Temperatur  $T_1$  in einen anderen mit der Temperatur  $T_0$ , so wird die potentielle Energie  $(T_1 - T_0)S$  frei (Abb. 2.24). Wo bleibt diese Energie? Da sie nirgendwo gespeichert werden kann, muß sie zur Wärmeerzeugung\* verbraucht worden sein. Die in der Leitstrecke neu erzeugte Wärme\*  $S_e$  muß ebenfalls im Temperaturgefälle strömen und gelangt so in den kälteren Körper mit dem Potential  $T_0$ .  $S_e$  läßt sich aus der freigewordenen Energie  $W_v$  der „Fallarbeit“ der Wärme\*  $S$ , berechnen:

$$W_v = (T_1 - T_0)S, \quad S_e = \frac{W_v}{T_0} \quad . \quad (2.21)$$

Bei der Leitung durch ein Temperaturgefälle vermehrt sich demnach die Wärme\*, und zwar in gesetzesmäßiger Weise. Das ist eine zwar überraschende, aber zwangsläufige Folge unserer Überlegungen. Wir können diesen Vorgang daher nicht ohne weiteres zur Wärmeübertragung\* bei kalorimetrischen Messungen benutzen. Wir hatten den Vorgang schon früher ausgeschlossen, weil er nicht umkehrbar ist, und wir sehen jetzt, daß dies zu Recht geschehen ist. Die am kälteren Körper verrichtete Arbeit ergibt sich zu

$$T_0(S + S_e) = T_0S + T_0 \cdot \left( \frac{(T_1 - T_0)S}{T_0} \right) = S \cdot T_1 \quad (2.22)$$

sie ist demnach genauso groß wie die vom heißeren abgegebene  $S \cdot T_1$ . Während sich die Wärmemenge\* bei der Leitung vermehrt, bleibt der Energiestrom konstant. Man pflegt daher den Vorgang nicht als Wärmeströmung\*, sondern als Energieströmung zu beschreiben, weil das unter Umständen etwas einfacher ist.

Die Energie  $W_v$  ist die an der Leitstrecke verrichtete Verlustarbeit. Wäre statt der Leitstrecke eine Wärmekraftmaschine\* zwischengeschaltet, dann würde dieser Energiebeitrag die gewonnene Arbeit sein. Hier wird diese Energie nicht genutzt und daher unter Vermehrung der „thermischen Ladung“ verbraucht und entwertet.

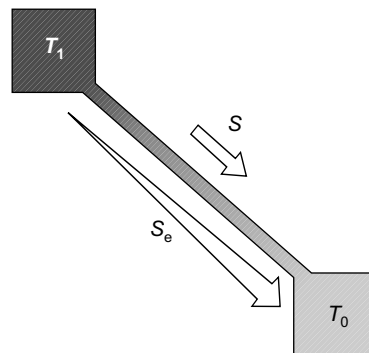


Abb. 2.24: Wärmeleitung\*.

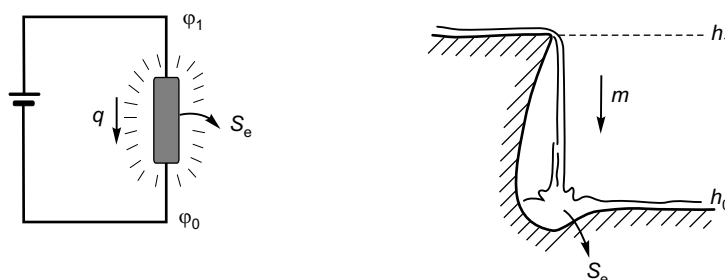


Abb. 2.25: Wärmeleitung\* und Potentialfall.

Der Wärmeleitung\* können wir die Elektrizitätsleitung oder – noch anschaulicher – einen Wasserfall gegenüberstellen (Abb. 2.25). Die Verlustarbeit  $W_v$  ergibt sich aus dem Potentialfall der durch die „Leitstrecke“ durchgesetzten Menge (Ladung  $Q$ , Wassermasse  $m$ ), die erzeugte Wärme\* aus dem Quotienten  $W_v/T_0$ , wenn  $T_0$  die Temperatur der Strecke ist:

$$W_v = (\varphi_1 - \varphi_0)Q \quad S_e = \frac{W_v}{T_0} \quad (\text{elektr. Widerstand}). \quad (2.23)$$

$$W_v = (g \cdot h_1 - g \cdot h_0)m \quad S_e = \frac{W_v}{T_0} \quad (\text{Wasserfall}). \quad (2.24)$$

Gemeinsam ist all diesen Vorgängen, daß wir zwei Teilschritte unterscheiden können:

Potentialfall und Wärmeerzeugung\*.

Im Fall der Wärmeleitung\* wird dieser Zusammenhang verwischt, weil die strömende und die erzeugte „Menge“ von derselben Art sind.

## 2.4 Wärmehalt\* am absoluten Nullpunkt

Wenn man aus einem Materiebereich alle Wärme\*  $S$  entfernt, dann sollte man erwarten, daß seine Temperatur  $T$  auf Null sinkt. Tatsächlich beobachtet man, daß man sich dem Nullpunkt von  $T$  durch fortschreitenden Wärmeentzug\* beliebig nähern kann. Da  $T$  absolut meßbar ist, läßt sich das leicht feststellen. Es gilt demnach:

$$T \rightarrow 0 \text{ für } S \rightarrow 0 \text{ (genauer: } T \rightarrow 0 \text{ für hinreichend niedriges } S) \quad . \quad (2.25)$$

Schwieriger ist es, die noch im Körper verbliebene Wärmemenge\* zu ermitteln. Man könnte den Körper durch chemische Umsetzung zerstören, dann sollte die noch enthaltene Wärme\*, die ja nicht vernichtet werden kann, freigesetzt und damit meßbar werden. Allerdings ist zu beachten, daß auch die Reaktionsprodukte und die eingesetzten Reagenzien einen bestimmten Wärmehalt\* haben, so daß man auf diese Weise tatsächlich nur den Unterschied  $\Delta S$  der von den Ausgangsstoffen entbundenen und von den Endstoffen wieder aufgenommenen Wärmemenge\* erfassen kann. Solche Untersuchungen zeigen – wie sie ausführbar sind, kann erst im Abschnitt 4 erläutert werden –, daß  $\Delta S$  bei sehr tiefen

Temperaturen verschwindet. Dieser Befund sowie andere Erfahrungstatsachen stützen die an sich naheliegende Annahme, da absolut kalte Körper keine Wärme\* mehr enthalten:

$$S \rightarrow 0 \text{ für } T \rightarrow 0 \quad . \quad (2.26)$$

Die aufgestellten zwei Beziehungen können in gewissen Entartungsfällen falsch werden. Wenn etwa ein Wassertropfen völlig verdunstet, dann sinkt sein Wärmeinhalt\* auf Null, ohne daß sich seine Temperatur ändern muß, im Gegensatz zu unserer ersten Feststellung. Dehnt man andererseits ein isoliertes Gas immer weiter aus, dann fällt seine Temperatur laufend und nähert sich dem Nullpunkt trotz konstanten Wärmeinhaltes\*, was unserer zweiten Aussage widerspricht. Um solche und ähnliche Fälle auszuschließen, engen wir unsere Behauptung auf nicht entartete Körper ein. Darunter verstehen wir, daß das Volumen nicht verschwinden und nicht beliebig groß werden darf. Ferner dürfen die Mengen der beteiligten Stoffe wohl gegen Null gehen – auch ein Hohlraum ist bei unseren Betrachtungen zugelassen –, nicht aber gegen Unendlich. Das bisher Gesagte können wir im folgenden Satz zusammenfassen:

$$T \rightarrow 0 \text{ genau für } S \rightarrow 0 \text{ für endliche Systeme} \quad . \quad (2.27)$$

Nun beobachtet man, daß manche Stoffe, zum Beispiel flüssige Gläser, wenn sie schnell erkalten, weniger Wärme\* abgeben, als wenn man sie ganz langsam abkühlt, obwohl Anfangs- und Endtemperatur gleich sind. Man gewinnt den Eindruck, als ob Wärme\* bei zu raschem Erkalten im Körper eingeschlossen oder eingefroren wird. Im Falle der Gläser handelt es sich hier um die zum Schmelzen notwendige Wärme\*. Glasschmelzen kristallisieren sehr langsam, und durch schnelles Abkühlen kann man den Vorgang so verzögern, daß er praktisch nicht mehr abläuft und die Schmelzwärme\* nicht mehr abgegeben werden kann. Weitere Temperatursenkung würde das Kristallisieren noch weiter verlangsamen, so daß sich auf diese Weise die eingefrorene Wärme\* nicht entziehen läßt. Solche Wärmeanteile\* sind gewissermaßen wie in einer Thermosflasche eingeschlossen, und, da sie nicht abgebar sind, können sie ein Thermometer nicht beeinflussen. Sie tragen zur meßbaren Temperatur eines Körpers nichts bei.

Wir müssen also damit rechnen, daß verschiedene Stoffe auch in einer absolut kalten Umgebung noch Wärme\* einschließen, die so gut wie nicht mehr abfließen kann. Von diesen Ausnahmen abgesehen, sollte der obige Satz richtig sein. Die Folgerungen daraus stehen jedenfalls im Einklang mit der Erfahrung.

## 2.5 Vergleich mit anderen Wärmetheorien

Wer andere Darstellungen der Thermodynamik kennt, wird das Bedürfnis verspüren, zu wissen, wie die verschiedenen Begriffssysteme zusammenhängen. Dieses Kenntnis ist darüber hinaus notwendig, um die im Schrifttum gesammelten Daten und Erfahrungen nutzbar zu machen. Das Wesentliche zu verstehen, sollte auch demjenigen nicht schwerfallen, dem die überlieferte Terminologie nicht geläufig ist.

### 2.5.1 Gegenüberstellung mit der herkömmlichen Darstellung

Wir haben uns inzwischen eine Reihe von Begriffen zurechtgelegt, mit denen wir die Wärmeerscheinungen zu erfassen versucht haben. Dieselben Vorgänge kann man aber auch in der üblichen Sprache der Thermodynamik beschreiben; so daß sich durch Vergleich die einander entsprechenden Begriffe auffinden lassen müssen.

Wir hatten schon früher darauf hingewiesen, daß man die Wärme\* mit der Entropie gleichsetzen kann. Streng folgt die Identifizierbarkeit beider Größen aus folgender Gegenüberstellung. Unser Verfahren zur Wärmeübertragung\* von einem Körper auf den anderen, zum Beispiel die in Abschnitt 2.1.3. beschriebene Aufheizung und Ausdehnung eines Stabes von 1.000 auf 1.001 m mittels Kolbenprober und Eis-Wasser-Flasche, ist nichts anderes als ein umkehrbarer CARNOT-Prozeß. Bei diesem Vorgang ist die Entropieabnahme  $-\Delta S_1$  des einen Körpers (Eis-Kalorimeter) gleich dem Entropiezuwachs  $\Delta S_2$  des anderen (Stab), weil nach der Theorie die Entropie des Gesamtsystems (Eiskalorimeter und Stab) wegen der Umkehrbarkeit konstant bleiben muß:

$$-\Delta S_1 = \Delta S_2 \quad . \quad (2.28)$$

Nun ist bei den von uns als „Wärmemessung\*“ bezeichneten Vorgängen die im Kalorimeter gefrierende Wassermasse  $m$  einerseits nach herkömmlicher Lehre dem Entropieverlust des Meßgerätes  $-\Delta S_1$  proportional, andererseits sollte  $m$  bei uns definitionsgemäß ein Maß für den Anstieg des Wärmeinhaltes\*  $\Delta S_2^*$  des untersuchten Körpers sein:

$$\Delta S_2^* \sim m \sim -\Delta S_1 = \Delta S_2 \quad . \quad (2.29)$$

Setzt man den konstanten Proportionalitätsfaktor zwischen  $\Delta S_2^*$  und  $\Delta S_2$  gleich 1, was durch passende Einheitenwahl erreichbar ist, und legt den Entropienullpunkt geeignet fest, dann werden Entropie  $S$  und Wärmeinhalt\*  $S^*$  für einen Körper gleich:

$$S = S^* \quad . \quad (2.30)$$

Wer nur die übliche abstrakte Einführung der Entropie kennt als Integral über die einem System reversibel zugeführten reduzierten Wärmen<sup>•</sup>  $dQ_{rev}/T$ , der wird eine ausführliche Begründung als die gegebene wünschen, um diese Gleichung besser in seine bisherigen Vorstellungen einordnen zu können. Als kleine Hilfe mögen folgende Bemerkungen dienen: Die Entropie ist eine Zustandsfunktion, die für abgeschlossene Systeme bei wirklich ablaufenden, nicht nur gedachten Zustandsänderungen stets zunimmt. Da sie eine sogenannte extensive oder „mengenproportionale“ Größe ist, kann man ihr in jedem Raumgebiet eine bestimmte Dichte zuschreiben. Es ist daher zulässig, als eine im Raum verteilte Menge anzusehen, die einem Körper zugeführt oder entzogen werden kann, sich insgesamt aber stets vermehrt und niemals vermindert. Wegen  $dS = dQ_{rev}/T$  sind die Wirkungen einer Entropiezunahme qualitativ die gleichen wie die einer Wärmezufuhr<sup>•</sup>, denn jeden Zuwachs  $dS$ , sei er durch umkehrbare oder nicht umkehrbare Vorgänge verursacht, kann man sich durch ein  $dQ_{rev}$  entstanden denken. Da wir nicht unterscheiden können, ob die Wärmewirkungen

der Entropie oder der von einem Körper aufgenommenen Energie  $Q_{rev}$  zuzuschreiben sind, steht nichts im Wege, statt  $Q$  die Größe  $S$  als Wärme aufzufassen.

Betrachten wir als nächstes die im Abschnitt 2.3.1. erörterte Absolutbestimmung des thermischen Potentials  $T^*$ , bei der wir in einem Materiebereich unter Verschleiß der Arbeit  $W_v$  die kleine Wärmemenge\*  $S_e^*$  erzeugt und nachträglich unter Gewinn der thermischen Arbeit  $|W^*| = T^* \cdot S_e^*$  vollständig abgeführt hatten. Wegen des Energiesatzes war

$$W_v = |W^*| = T^* \cdot S_e^* \quad . \quad (2.31)$$

In überlieferter Sprechweise wird im ersten, irreversiblen Schritt die Arbeit  $W_v$  aufgenommen, wobei die Entropie wegen der Irreversibilität um einen – noch unbekanntes – Betrag  $S_e$  wachsen muß. Im darauffolgenden, reversiblen Schritt wird die Wärme\*  $Q$  abgegeben und zugleich die Entropie um  $Q/T$  vermindert, wenn  $T$  die thermodynamische Temperatur des Materiebereiches bedeutet. Da der Körper am Ende des Versuches in seinen Ausgangszustand zurückkehrt, ist die Gesamtänderung seiner Energie und Entropie null, das heißt  $W_v + Q = 0$  und  $S_e + Q/T = 0$ , also

$$W_v = |Q| = T \cdot S_e \quad . \quad (2.32)$$

Beim Vergleich mit der zuerst aufgestellten Beziehung sehen wir, daß Wärme\* im herkömmlichen Sinne und thermische Arbeit ebenso wie thermodynamische Temperatur und Wärmepotential\* wegen  $S = S^*$  dasselbe sind:

$$T = T^*, \quad Q = W^* \quad . \quad (2.33)$$

Wenn wir diese Gleichung berücksichtigen, sehen wir, daß unsere Wärmekapazitäten\*  $C' = dS/dT$ , die sinngemäß in überlieferter Sprechweise „Entropiekapazitäten“ heißen müßten, sich wegen  $T \cdot dS = dQ$  genau um den Faktor  $T$  von den üblichen Wärmekapazitäten\*  $C = dQ/dT$  unterscheiden, die wir wiederum in unserem Sprachgebrauch als „thermische Arbeitskapazitäten“ zu bezeichnen hätten:

$$C = T \cdot C' \quad . \quad (2.34)$$

Außer bei einem derartigen Vergleich besteht weder in der neuen Fassung ein Anlaß, eine Größe  $C$  zu bilden, noch in der alten Darstellung das Bedürfnis, eine Veränderliche  $C'$  einzuführen. Auf alle Fälle wäre jedoch auch hier

$$C' = C'^* \quad \text{und} \quad C = C^* \quad . \quad (2.35)$$

Man erkennt, daß sich die Grundgrößen und damit auch alle davon ableitbaren Variablen ohne Umrechnung einander zuordnen lassen. Das hat für uns zunächst eine außerordentlich praktische Bedeutung. Wir können nämlich unsere Wärmepotentiale\* mit einem ungewöhnlichen Quecksilberthermometer messen und die Wärmehalte\* vieler Körper unter der Spalte „Entropie“ in den Tabellenwerken ablesen. Wenn schon die Größen gleichgeblieben sind, was hat sich dann wirklich geändert?

Um es kurz zu machen: Es ist gezeigt, daß die zentralen Begriffe der Wärmelehre, wenn auch unter anderem Namen, auf einfache und anschauliche eingeführt werden können. Die Widersprüche der energetischen Wärmeauffassung mit der Anschauung verschwinden weitgehend, und die sonst in der Vorstellung nicht unterzubringende Entropie erfährt eine angemessene Deutung. Endlich können wir Vergleiche zu anderen Teilgebieten der Physik ziehen, welche die Übersicht über das Begriffsgefüge erleichtern und der Thermodynamik ihre Abstraktheit nehmen. Wer sich daran stößt, daß die Wärmeleitung nun als ein zusammengesetzter Vorgang erscheint, der mag den Energiefluß statt des Entropiestromes betrachten und damit zu den alten Formeln zurückkehren, ohne dabei auf die herkömmlichen Vorstellungen zurückgreifen zu müssen.

Um die Unterschiede deutlich werden zu lassen, seien einige anloge Aussagen in der einen und anderen Sprechweise einander gegenübergestellt.

a) Energiesatz:

- Die innere Energie eines Systems ist eine Zustandsfunktion. Ihre Änderung ist erklärt als die Summe der vom System aus der Umgebung aufgenommenen Wärmen<sup>•</sup> und Arbeiten. Die Energie eines abgeschlossenen Systems bleibt bei allen inneren Vorgängen konstant.
- Arbeit kann in der einen oder anderen Form gespeichert und wiedergewonnen werden. Sie läßt sich jedoch weder erschaffen noch vernichten.

b) Entropiesatz:

- Die Entropie eines Systems ist eine Zustandsfunktion. Ihre Änderung ist erklärt als die Summe der vom System aus der Umgebung umkehrbar aufgenommenen und durch die jeweilige absolute Temperatur geteilten Wärmen<sup>•</sup>. Die Entropie eines abgeschlossenen Systems kann bei inneren Vorgängen zu-, aber nicht abnehmen.
- Wärme\* ist je nach dem Zustand eines Körpers in geringerer oder größerer Menge in ihm enthalten. Sie ist erzeugbar, aber unzerstörbar.

c) Nernstscher Wärmesatz:

- Bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt der Temperatur verschwindet die Entropie eines im Gleichgewicht befindlichen Systems.
- Absolut kalte Körper enthalten, von etwaigen Einschlüssen abgesehen, keine Wärme\*.

d) Wärmekraftmaschine:

- Der Wirkungsgrad einer idealen Wärmekraftmaschine, der Quotient aus nutzbarer Arbeit zu aufgewandter Wärme<sup>•</sup>, ist gegeben durch den Temperaturunterschied zwischen Zu- und Abwärme<sup>•</sup>, geteilt durch die absolute Temperatur, bei der die Wärme<sup>•</sup> aufgenommen wird:  $W/Q_{zu} = \Delta T/T_{zu}$ .



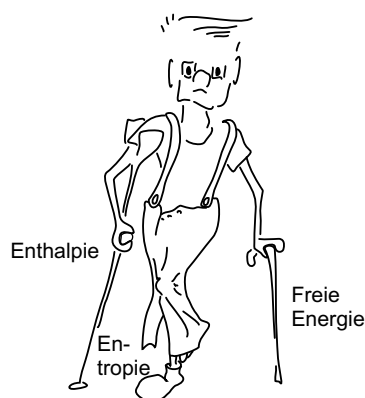


Abb. 2.26: Metapher für das thermodynamik Lehrgebäude.

geführt hat, zu einer Flut von abstrakten Begriffen, die diese Wissenschaft so schwer verständlich machen. Um eine Antwort auf diese Frage zu finden, müssen wir einen Blick zurück ins vorige Jahrhundert werfen.

### 2.5.2 Geschichtlicher Rückblick

Wir kennen seit alters her zwei Theorien<sup>1</sup>, die den Begriff Wärme umschreiben. Zunächst deutete man die Wärme mit Hilfe der Wellen- oder Bewegungstheorie, angeregt durch die Beobachtung von Erscheinungen wie Wärmestrahlung und Wärmeentstehung durch Reibung. Hiernach kann Wärme entstehen, aber auch wieder vergehen. Zwischen Intensität (Temperatur) und Quantität (Wärmemenge) wurde damals wie heute noch in der Umgangssprache nicht unterschieden.

Später, im 18. Jahrhundert, begann man unter dem Einfluß der aufstrebenden Chemie die Wärme als Stoff aufzufassen und sie wie die Elemente als unveränderlich anzusehen. Dadurch ließen sich erste quantitative Aussagen machen und die Ausbreitung der Wärme sowie das Verhalten der Temperatur bei Mischungsversuchen zwanglos deuten, wenn man die Temperatur einfach der Wärmekonzentration proportional setzte. Schmelz- und Verdampfungsvorgang wurden als Reaktion dieses Wärmestoffes mit der erhitzten Substanz aufgefaßt. Bei der Reibung sollte Wärme nicht entstehen, sondern aus dem Trieb freigesetzt werden. Wärme war nach der Stofftheorie weder erzeugbar noch zerstörbar. Um den Temperatenausgleich verschieden warmer Körper zu erklären, nahmen J.H. LAMBERT (1779), M.A. PICTET (vor 1800) und andere ihrer Zeitgenossen an, daß die Wärme unter einer mit dem Erhitzungsgrad ansteigenden Spannung stehe, die die Ursache für ihr Ausbreitungsbestreben sei.

S. CARNOT, der mit seinen Überlegungen die Grundlagen der eigentlichen Thermodynamik schuf, stellte 1824 die zwischen einem heißen und einem kalten Wärmespeicher arbeitende Wärmekraftmaschine einer Wassermühle gegenüber, indem er die Temperaturdifferenz mit der Fallhöhe des Wassers und die überführte Wärmemenge mit der hinab-

<sup>1</sup>ausführlichere Darstellung: G.Job,Sudhoffs Archiv 53 (1970) 378

sinkenden Wassermenge verglich, und berechnete daraus den Arbeitsgewinn einer solchen Maschine. Seine Ergebnisse gewann er nicht durch Analogieschluß, sondern leitete sie aus der damals längst anerkannten Unmöglichkeit eines „perpetuum mobile“ aufgrund der Stoffvorstellung von der Wärme ab, das heißt, im wesentlichen aus den beiden Annahmen:

- a) Arbeit läßt sich nicht erschaffen.
- b) Wärme ist nicht erzeugbar und nicht zerstörbar.

Aufbauend auf den CARNOTSchen Gedanken leitete E. CLAPEYRON den Zusammenhang zwischen Dampfdruck und Verdampfungswärme ab, eine Beziehung, die in der von R. CLAUDIUS verliehenen Gestalt als CLAUDIUS-CLAPEYRONSche Gleichung bekannt geworden ist, und schlug W. THOMSON 1848 eine Temperaturdefinition vor, die einer Einführung von  $T$  als Potential des Wärmestoffes entsprach.

Doch stand die sonst so erfolgreiche Auffassung im Gegensatz zum Ergebnis verschiedener Versuche, bei denen offenbar Wärme unter Verbrauch von Arbeit entstand und die daher auf eine Verwandtschaft dieser beiden Größen hinzuweisen schienen. B. THOMSON, H. DAVY (um 1800) und besonders J.P. JOULE (nach 1840) hatten in sorgfältigen Versuchen zeigen können, daß Wärme erzeugbar sein mußte. Darüber hinaus hatte JOULE in seinem Kalorimeter immer dieselbe Erwärmung beobachtet, wenn er eine bestimmte Arbeit, ganz gleich auf welchem Umwegen, umsetzte. Als es dann R. MAYER, J. P. JOULE und H. v. HELMHOLTZ mit Hilfe der Voraussetzung, daß Wärme und Arbeit im festen Verhältnis ineinander umwandelbar sind, zum ersten Mal gelang, den bisher nur für rein mechanische Vorgänge ausgesprochenen Energiesatz auf die ganze Physik auszudehnen, war man ratlos. Verhielt sich die Wärme in einer Dampfmaschine gemäß den CARNOTSchen Vorstellungen wie Wasser auf einer Mühle, oder wurde sie verbraucht, so wie es MAYER und JOULE behaupteten?

R. CLAUDIUS schlug 1850 einen Kompromiß zwischen den widerstreitenden Auffassungen vor. Weder sollte Wärme beliebig in Arbeit umwandelbar sein, noch sollte ihre Menge in einer Dampfmaschine beim Übergang von höherer zu tieferer Temperatur erhalten bleiben, sondern beide Vorgänge wären in bestimmter Weise miteinander verknüpft zu denken. Er wies nach, daß man zu ganz entsprechenden Aussagen wie CARNOT und CLAPEYRON gelangen kann, wenn man die Annahmen der Wärmestofftheorie etwa wie folgt abwandelt:

- a) Arbeit läßt sich nicht erschaffen *und nicht vernichten, ohne daß zugleich ein bestimmter Gegenwert an Wärme verbraucht oder gebildet wird.*
- b) ~~Wärme ist nicht erzeugbar und nicht zerstörbar~~ *geht nicht von selbst von tieferer zu höherer Temperatur über.*

Obwohl sich diese Theorie, die parallel zu CLAUDIUS von THOMPSON weiterentwickelt wurde, anfangs nicht so leicht durchzusetzen vermochte, weil ihr die Einfachheit und Eleganz der älteren Auffassung fehlte, verdrängte sie doch später alle anderen Denkansätze. Hierzu trug vor allem der überwältigende Eindruck bei, den die Auffindung des Energieprinzips

den Naturwissenschaftlern damals gemacht hat. An diesen Satz wurden überspannte Erwartungen geknüpft. Man hielt ihn mancherorts für die „einzige Formel aller wahren Naturerkenntnis“ (G. HELM 1898), und die Rückführung der Erscheinungen auf die Gesetze der Energieumwandlung galt nach Meinung von H. HERTZ vielen seiner Zeitgenossen als letztes Ziel physikalischer Forschung überhaupt. Es ist verständlich, daß bei dieser Haltung die CLAUSIUS-THOMSONSche Wärmelehre, in der die Wärmemenge, anders als etwa die Elektrizitätsmenge, keine Größe eigener Art war, sondern selbst als Energie auftrat, geradezu als Musterbeispiel einer physikalischen Theorie erschien. Man war daher eher bemüht, die anderen Disziplinen nach ihrem Vorbilde zu gestalten, als die Thermodynamik in ihrem Gefüge den Nachbargebieten anzupassen. Die Hoffnung der „Energetiker“ hat sich nicht erfüllt, geblieben ist jedoch ihre Wärmelehre.

Was man übersehen hatte, war, daß eine geringfügige Änderung der Grundannahmen, die wir oben CARNOT unterstellt haben, hingereicht hätte, um die Widersprüche der alten Wärmetheorie mit der Erfahrung zu beseitigen, so daß die Umstellung auf die energetische Auffassung, die viel Mühe und Streit gekostet hatte, vermeidbar gewesen wäre:

- a) Arbeit läßt sich nicht erschaffen *und nicht vernichten*.
- b) Wärme ist ~~nicht erzeugbar~~ und nicht zerstörbar.

Das Streichen der drei Wörter im letzten Satz bedeutet jedoch genau wie CLAUSIUS' Schritt eine Absage an die Stoffvorstellung.

# Kapitel 3

## Allgemeine Thermodynamik

Beim Aufheizen eines Körpers beobachtet man außer einer Temperaturzunahme verschiedenartige Nebenwirkungen wie Ausdehnung, Druckanstieg, Verbiegungen, Aufladungen, stoffliche Umwandlungen usw. Umgekehrt können mechanische, elektrische, magnetische Einwirkungen Temperaturänderung oder Wärmeaustausch mit der Umgebung verursachen. Mit diesen Wechselbeziehungen zwischen thermischen und anderen physikalischen Größen wollen wir uns im folgenden befassen, wobei wir chemische Veränderungen vorerst ausschließen.

### 3.1 Elastische Kopplung

Mit diesem Schlagwort bezeichnen wir ein Denkmodell, das sich auf viele physikalische Vorgänge anwenden läßt und sich besonders zur Beschreibung der thermodynamischen Gleichgewichte eignet. Wir wollen uns zunächst das begriffliche und mathematische Gefüge dieses Modells an mechanischen Beispielen klarmachen, ehe wir es auf die Wärmeerscheinungen anwenden.

#### 3.1.1 Elastisches Verhalten

Dehnen wir ein Gummiband (bei konstanter Temperatur) von einer Länge  $l_0$  auf eine Länge  $l$ , so stellen wir eine Gegenkraft  $F$  fest, die durch die Auslenkung eindeutig bestimmt ist und die um so größer wird, je größer wir  $l$  machen:

$$F = F(l) \quad . \quad (3.1)$$

Ein solches Verhalten nennen wir elastisch. Bei kleinen Dehnungen merken wir dabei zunächst einen steileren Anstieg der Kraft, der dann bei weiterer Auslenkung abflacht, um schließlich bei nochmaliger Längung wieder zu wachsen. Eine graphische Darstellung unserer Funktion  $F = F(l)$  sehe übertrieben etwa so aus, wie sie Abb. 3.1 zeigt.

Als „Steife“ des Gummibandes bei der Länge  $l_1$  definieren wir den Quotienten  $dF/dl$  an der Stelle  $l_1$ , das ist die Steigung des Graphen im Punkte  $P$ . Der Name Federkonstante, wie er bei linearem Zusammenhang von  $F$  und  $l$ :  $F = a(l - l_0)$  üblich ist, will hier nicht

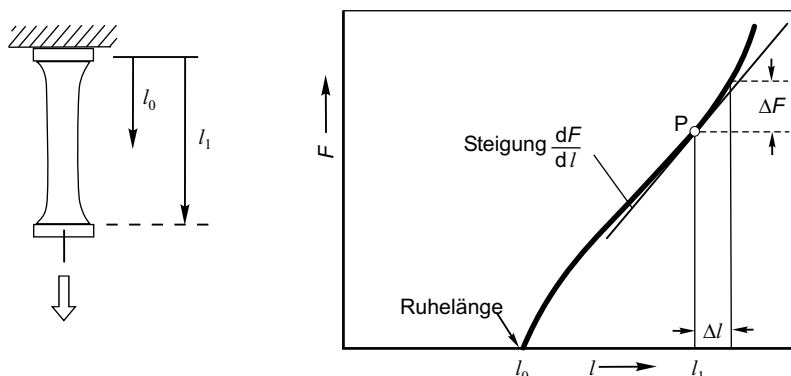


Abb. 3.1: Kraft-Weg-Diagramm für das Dehnen eines Gummibands.

recht passen. – Eine Änderung von  $l$  um  $\Delta l$  ruft eine Änderung von  $F$  um  $\Delta F$  hervor. Es gilt für kleine Änderungen  $\Delta F = (dF/dl) \cdot \Delta l$  oder beim Übergang zu differentiellen Größen:

$$dF = \frac{dF}{dl} dl \quad . \quad (3.2)$$

Zur Dehnung des Bandes um  $\Delta l$  müssen wir entlang dieses Weges eine Kraft  $F$  aufwenden. Das Produkt Kraft mal Weg ist die am Band verrichtete Arbeit  $W = F \cdot \Delta l$ , bei differentiellen Längenänderungen

$$dW = F \cdot dl \quad . \quad (3.3)$$

Die Arbeit wird im Gummiband gespeichert. Der Zuwachs des Energieinhaltes  $E$  ergibt sich zu

$$dE = F \cdot dl \quad . \quad (3.4)$$

Wenn wir das Band sich wieder zusammenziehen lassen, wird der im gedehnten Zustand gespeicherte Energiebetrag wieder vollständig freigesetzt.

Betrachten wir statt des Gummibandes einen Streifen eines plastischen Kunststoffes. Auch hier stellen wir beim Dehnen eine Gegenkraft  $F$  fest. Jedoch ist  $F$  hier nicht durch die Länge  $l$  des Streifens eindeutig bestimmt. Wenn wir im Ziehen innehalten, verschwindet die Kraft, obwohl der Streifen gedehnt bleibt. Die beim Strecken um  $dl$  gegen die Kraft  $F$  verrichtete Arbeit  $dW = F \cdot dl$  trägt zwar ebenfalls zum Energieinhalt des Systems bei:

$$dE = F \cdot dl \quad , \quad (3.5)$$

sie ist aber, anders als beim Gummiband, nicht ohne weiteres wieder gewinnbar, da der Vorgang sich nicht umkehren läßt. Systeme dieser Art sind nicht so leicht zu beschreiben wie solche mit elastischem Verhalten.

### 3.1.2 Hauptgrößen

In Anlehnung an den PLANCKschen Formalismus nennen wir alle Größen auf der rechten Seite der Energiegleichung, vor denen das Differentialzeichen  $d$  steht, „Arbeitskoordinaten“

oder „Lagen“ (hier:  $l$ ), Änderungen dieser Variablen als „Verrückungen“ (hier:  $dl$ ). Die ihnen zugeordneten Größen, die Vorfaktoren, bezeichnen wir ganz allgemein als „Kräfte“ oder „Stärken“. Dabei soll eine von außen einwirkende Kraft positiv zählen, wenn sie die Arbeitskoordinate zu vergrößern sucht. Das Produkt aus Verrückung und zugehöriger Kraft ist jeweils eine am System verrichtete „Arbeit“ und beschreibt einen Zuwachs der Energie .

- „Arbeitskoordinaten“ können sein:  
Wege, Volumen, Flächen, Mengen usw.
- „Kräfte“ können sein:  
Kräfte, Drücke, Spannungen, Potentiale usw.
- „Arbeiten“ können sein:  
mechanisch, magnetisch, elektrisch, thermisch, chemisch.

Im folgenden betrachten wir nur verlustlose Systeme, die in der Lage sind, die in sie hineingesteckte Arbeit bei Umkehrung des Vorganges auch wieder vollständig abzugeben. Im Innern dieser Systeme kann also keine Entropie entstehen,  $dS_e = 0$ , so daß sich der Entropieinhalt nur durch Zufuhr von außen ändern kann,  $dS = dS_z$ . Der Zustand des Systems, insbesondere die jeweiligen Kräfte, seien durch die gewählten Arbeitskoordinaten eindeutig bestimmt. In diesem Fall geben wir der Differentialgleichung, die uns die Änderung der Energie in einem derartigen System beschreibt, den Namen „Hauptgleichung“ und nennen das System „elastisch“. Mathematisch gesehen, ist  $dE$  dann ein vollständiges Differential. Kräfte und Arbeitskoordinaten fassen wir unter der gemeinsamen Bezeichnung „Hauptgrößen“ zusammen. Nur die gegenseitige Abhängigkeit dieser Größen interessiert uns in diesem Abschnitt. Wir wollen uns daher bemühen, die Begriffe so zu wählen, daß sie von allen anderen Eigenheiten der betrachteten Vorgänge unabhängig sind.

Die Energie als Funktion der Arbeitskoordinaten, im Falle unseres Gummibandes also  $E(l)$ , ist für ein elastisches System „charakteristische Funktion“. Das heißt, falls diese Funktion ermittelt ist, lassen sich grundsätzlich alle mit Hilfe der Hauptgrößen beschreibbaren Eigenschaften berechnen und sind somit als bekannt anzusehen. Die fehlenden Kräfte

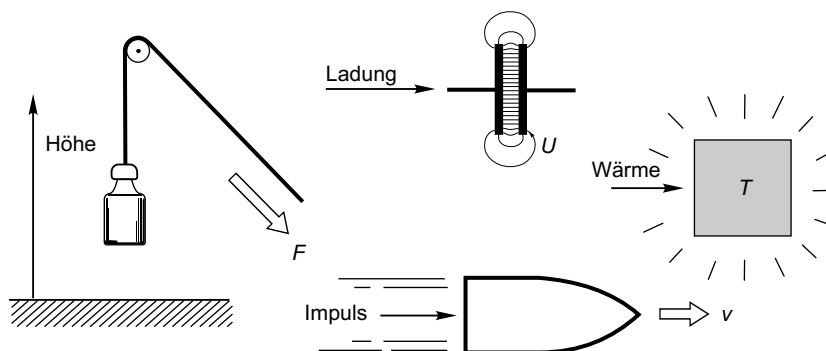


Abb. 3.2: Beispiele für elastische Systeme.

erhält man zum Beispiel durch Ableitung von  $E$  nach den entsprechenden Koordinaten. So ist etwa für unser Gummiband mit  $dE = F \cdot dl$ :

$$F(l) = \frac{dE(l)}{dl} \quad (3.6)$$

Man muß sich klar darüber sein, daß unsere Erklärung eines elastischen Systems sehr allgemein ist. Darunter kann ein Kondensator, ein aufzuheizender Körper oder ein Gewicht fallen, das über eine feste Rolle oder einen Flaschenzug gehoben wird (Abb. 3.2). Aber auch ein bewegter Körper kann dazu gerechnet werden, wovon wir allerdings später keinen Gebrauch machen wollen. Wenn man den Impuls  $m \cdot v$  als „Arbeitskoordinate“ wählt, ist die Geschwindigkeit  $v$  die zugehörige „Kraft“, denn es gilt für die Bewegungsenergie  $E = \frac{1}{2}m \cdot v^2$  bei konstanter Masse  $m$ :

$$dE = v \cdot d(mv) \quad . \quad (3.7)$$

### 3.1.3 Mit- und Gegenkopplung

Nun sei ein mechanisches System betrachtet, in dem Kopplungen auftreten, und zwar einfach ein beliebig elastischer Körper oder Klotz, den zwei Stempel mit den Kräften  $F$  und  $F'$  gegen eine starre Unterlage drücken (Abb. 3.3 links). Beide Stempel, deren Lage durch die Koordinaten  $l$  und  $l'$  gekennzeichnet wird, seien frei beweglich. Sie lassen sich jedoch nicht völlig unabhängig voneinander verschieben und sind auch nicht starr miteinander gekoppelt, so daß die Lage des einen Stößels die des andern vollständig festlegt, sondern „elastisch“: Wird ein Stempel hineingedrückt, so kommt der andere heraus. Man kann das Herausdrücken verhindern, wenn man den Stempel festhält, jedoch wächst dann die herausdrängende Kraft, so daß ein Verschieben jetzt behindert wird. Eine solche Kopplung zweier Vorgänge, bei denen der eine Vorgang den anderen erschwert, wollen wir gegen-sinnige, oder kürzer, Gegenkopplung nennen, bei wechselseitiger Erleichterung sprechen wir von gleichsinniger oder Mitkopplung. Ein Beispiel für den zweiten Fall zeigt Abb. 3.3 rechts.

Statt die Stößel selbst zu betrachten, ist es für eine allgemeine Beschreibung vorteil-hafter, nur die Änderung ihrer Lagekoordinaten zu verfolgen. In diesem Sinne wollen wir

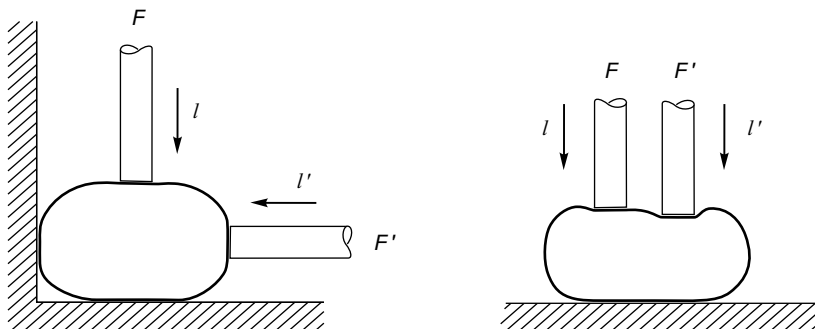


Abb. 3.3: Beispiele für die Kopplung zweier Kräfte.

davon sprechen, daß  $l$  und  $l'$  selbst elastisch mit- oder gegengekoppelt sind, je nachdem, ob ein Anwachsen von  $l$  in Richtung auf eine Vergrößerung oder Verkleinerung von  $l'$  hinwirkt.

### 3.1.4 Energie und Kräfte

An den in Abb. 3.3 gezeigten Systemen kann auf zwei Weisen Arbeit verrichtet und gespeichert werden, nämlich durch Bewegen des einen oder anderen Stößels:

$$dW = F \cdot dl \quad \text{und} \quad dW' = F' \cdot dl' \quad . \quad (3.8)$$

Das Differential der Energie – der Zuwachs des Arbeitsvorrates – lautet also, wo wir nun zwei Stellmöglichkeiten haben:

$$dE = F \cdot dl + F' \cdot dl' \quad . \quad (3.9)$$

Das ist die Hauptgleichung für unser jetzt „zweistelliges“ (d.h. zwei unabhängige Veränderliche besitzendes) elastisches System.  $l$  und  $l'$  hinter dem Differentialzeichen sind die Arbeitskoordinaten, die Vorfaktoren  $F$  und  $F'$  die zugehörigen Kräfte. Ferner ist  $E(l, l')$  charakteristische Funktion, insbesondere gilt:

$$F = \left( \frac{dE}{dl} \right)_{l'} , \quad F' = \left( \frac{dE}{dl'} \right)_l , \quad (3.10)$$

wie man sofort durch Vergleich der Vorfaktoren sieht, wenn man die Hauptgleichung dem (vollständigen) Differential der Funktion  $E(l, l')$  gegenüberstellt:

$$dE = \left( \frac{dE}{dl} \right)_{l'} dl + \left( \frac{dE}{dl'} \right)_l dl' \quad . \quad (3.11)$$

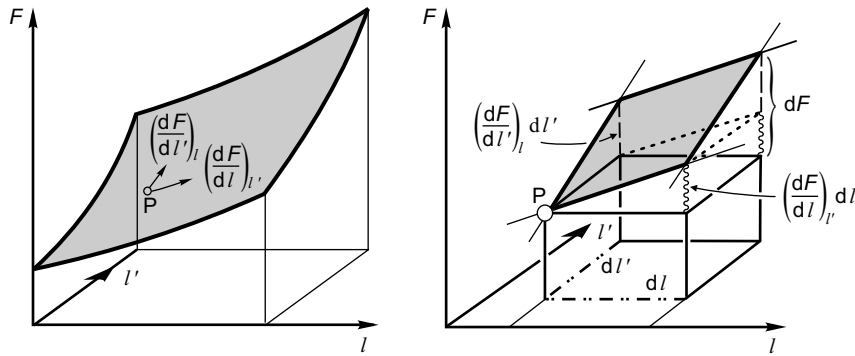
In der Thermodynamik pflegt man bei Ableitungen nicht nur diejenige unabhängige Veränderliche anzugeben, nach der gerade differenziert wird, sondern fügt die übrigen, die dabei konstant gehalten werden, dem eingeklammerten Ableitungssymbol als Index bei. Der Grund für diese aufwendige Schreibweise ist der, daß man sich nicht von vornherein auf einen bestimmten Veränderlichensatz festlegen möchte. So kann man sich die Energie statt von  $l, l'$  auch ebensogut von  $l, F'$  oder  $F, F'$  usw. abhängig denken. Das Zeichen  $dE/dl$  oder, weil es auch häufig geschrieben wird,  $\partial E/\partial l$  wäre dann nicht mehr eindeutig. Es könnte die Ableitung durchaus verschiedener Funktionen nach  $l$  bedeuten, nämlich zum Beispiel von  $E(l, l')$ ,  $E(l, F')$ ,  $E(l, F)$  usw.

Die Kraft  $F$  hängt nicht nur wie beim Gummiband von  $l$  alleine ab, sondern zugleich von der Stellung des zweiten Stempels. Entsprechendes gilt für  $F'$ :

$$F = F(l, l') , \quad F' = F'(l, l') \quad . \quad (3.12)$$

Bei der zeichnerischen Darstellung kommen wir daher nicht mehr wie früher mit einer Kurve aus, sondern müssen auf ein räumliches Bild zurückgreifen (Abb. 3.4 links).

Wenn  $l$  um  $dl$  bei festem  $l'$  anwächst, dann nimmt  $F$  um  $dF = (dF/dl)_{l'} \cdot dl$  zu. – Das Ableitungssymbol  $(dF/dl)_{l'}$ , versucht ja gerade diesen Zusammenhang zu kennzeichnen: Zunahme von  $F$  (Zähler) infolge Änderung von  $l$  (Nenner) bei konstantem  $l'$  (Index).

Abb. 3.4:  $F(l, l')$ -Flächen.

Anschaulich bedeutet dieser Koeffizient die „Steife“ des elastischen Klotzes in der Preßrichtung  $l$ , bei festem  $l'$ . – Ein anschließender Anstieg von  $l'$  um  $dl'$  bringt einen weiteren (positiven oder negativen) Zuwachs um  $(dF/dl')_l \cdot dl'$ , so daß wir für die Gesamtänderung erhalten:

$$dF = \left(\frac{dF}{dl}\right)_{l'} \cdot dl + \left(\frac{dF}{dl'}\right)_l \cdot dl' , \quad dF' = \left(\frac{dF'}{dl}\right)_{l'} \cdot dl + \left(\frac{dF'}{dl'}\right)_l \cdot dl' \quad (3.13)$$

Wir haben zugleich die entsprechende Beziehung für  $F'$  angeschrieben. Dieser Zusammenhang läßt sich aus der Abb. 3.4 rechts ablesen, die einen kleinen, schon fast ebenen Ausschnitt aus der  $F(l, l')$ -Fläche zeigt. Wenn wir beachten, daß sich die Kräfte auch als Ableitungen der Energie angeben lassen, dann finden wir zwischen den zwei durch die Kopplung bedingten Koeffizienten in den Differentialen  $dF$  und  $dF'$ , weil die Ableitungsfolge vertauschbar ist (SCHWARZScher Satz), den folgenden Zusammenhang:

$$\left(\frac{dF}{dl'}\right)_l = \frac{d^2 E}{dl \cdot dl'} = \frac{d^2 E}{dl' \cdot dl} = \left(\frac{dF'}{dl}\right)_{l'} \quad (3.14)$$

Der Einfachheit halber haben wir in den mittleren Ausdrücken die an sich notwendigen Klammern und Indizes weggelassen. Auf diese Gleichung kommen wir später noch zurück.

### 3.1.5 Haupt- und Nebenwirkungen

Bei einer Stempelbewegung oder, allgemeiner gesprochen, bei einer Änderung der Lagekoordinaten beobachten wir verschiedene Wirkungen. Um sie zu kennzeichnen, benutzen wir Differentialbeziehungen zwischen den Hauptgrößen.

a) Hauptwirkung und Hauptmaße:

Je tiefer ein Stempel hineingedrückt wird, je größer man also  $l$  oder  $l'$  macht, desto größer wird die zugehörige Kraft. Diese Wahrnehmungen machen wir auch, wenn keine Kopplung besteht. Eine derartige Wirkung, bei der man die gegenseitige Abhängigkeit zusammengehöriger Größen beobachtet, nennen wir Hauptwirkung. Sie wird quantitativ in unserem Beispiel etwa durch die uns zum Teil schon bekannten, positiven Koeffizienten

$$\left(\frac{dF}{dl}\right)_{l'} , \left(\frac{dF'}{dl'}\right)_l , \left(\frac{dl}{dF}\right)_{F'} \dots \quad (3.15)$$

beschrieben, allgemein durch Differentialquotienten, die in Zähler und Nenner einander zugeordnete Hauptgrößen enthalten, wobei es auf den Index nicht ankommt. Solche Koeffizienten sollen Hauptmaße heißen. Um den Sinn eines Ausdruckes wie  $(dl/dF)_{F'}$ , einzusehen, bedenke man, daß man statt  $F$  und  $F'$  in Abhängigkeit von der Lage der Stempel zu betrachten, zum Beispiel auch die Einstellung der Koordinaten  $l$  und  $l'$  bei Vorgabe der Kräfte beobachten, also die Funktionen  $l(F, F')$  und  $l'(F, F')$  untersuchen kann.  $(dl/dF)_{F'}$ , kennzeichnet anschaulich die „Eindrückbarkeit“ oder „Weicheit“ des Klotzes in der Preßrichtung  $l$  bei festem  $F'$ .

b) Nebenwirkung und Nebenmaße:

Als Nebenwirkung bezeichnen wir den infolge einer Veränderung einer Koordinate auf die anderen Lagen und Kräfte ausgeübten Einfluß. Das Vorzeichen dieser Effekte ist im Gegensatz zur Hauptwirkung – diese tritt ja auch auf, wenn keine Kopplung vorliegt, während die Nebenwirkungen dann verschwinden - abhängig von der Art der Kopplung. In dem in Abb. 3.3 links gezeigten System mit gegensinniger Kopplung gilt etwa: Je tiefer der eine Stempel eindringt, desto stärker drängt der andere heraus. Das äußert sich darin, daß entweder die Gegenkraft auf ihn anwächst, wenn er festgehalten wird ( $l' = \text{const}$ ), oder daß er zurückweicht, wenn er frei beweglich ist ( $F' = \text{const}$ ). Dieses Verhalten können wir quantitativ zum Beispiel durch die Differentialquotienten

$$\left(\frac{dF'}{dl}\right)_{l'} , \quad \left(\frac{dl'}{dl}\right)_{F'} \dots \quad (3.16)$$

kennzeichnen, wovon der erste hier positiv, der zweite negativ ist. Umgekehrt finden wir bei gleichsinniger Kopplung (Abb. 3.3 rechts), falls wir den einen Stempel eindrücken, daß der zweite Stempel tiefer eindringt, wenn man die Kraft auf ihn aufrechterhält ( $F' = \text{const}$ ), oder daß die Gegenkraft des Körpers sinkt, wenn man den Stempel am Orte festhält ( $l' = \text{const}$ ). Die genannten Koeffizienten haben in diesem Fall das entgegengesetzte Vorzeichen. Sie sollen – wie alle in Zähler und Nenner aus nicht zusammengehörigen Hauptgrößen gebildeten Differentialquotienten – den Namen Nebenmaße tragen.

c) Rückwirkungen:

Natürlich ist es auch für das Geschehen auf der einen Seite nicht belanglos, was sich auf der Gegenseite abspielt. Ein Stempel ist zum Beispiel schwerer eindrückbar oder – allgemeiner gesprochen – eine Arbeitskoordinate schwerer zu ändern, wenn die andere festliegt ( $l' = \text{const}$ ), dagegen leichter, wenn sie „beweglich“ ist ( $F' = \text{const}$ ), und zwar unabhängig von der Art der Kopplung. Die mathematische Beschreibung für diesen Sachverhalt lautet:

$$\left(\frac{dF}{dl}\right)_{l'} > \left(\frac{dF}{dl}\right)_{F'} , \quad \left(\frac{dl}{dF}\right)_{l'} < \left(\frac{dl}{dF}\right)_{F'} . \quad (3.17)$$

Der Körper erscheint demnach in dem ersten Fall weniger elastisch, steifer, als in dem anderen. Obwohl also der zweite Stempel nicht betroffen ist, wirkt er doch auf die Bewegung des ersten zurück. Allgemein wollen wir unter Rückwirkung den mittelbaren

Einfluß einer an sich unbeteiligten Arbeitskoordinate auf einen betrachteten Effekt verstehen, formal also die Änderung eines Koeffizienten bzw. Differenzialquotienten durch Variation der Indizes, die keinem am Aufbau des Quotienten beteiligten Größenpaar angehören.

Noch eine Bemerkung zu der im letzten Abschnitt gefundenen Gleichung  $(dF/dl')_l = (dF'/dl)_l$ : Sie besagt, daß die durch den ersten Ausdruck beschriebene Nebenwirkung zahlenmäßig ebenso groß ist wie die durch den zweiten Ausdruck gekennzeichnete. Diesen Sachverhalt können wir auch in die Worte kleiden, daß der Stempel an den zweiten ebenso stark gekoppelt ist, wie der zweite an den ersten, oder noch kürzer: Die wechselseitige Kopplung ist gleich stark! Diese oder, besser gesagt, entsprechende Tatsachen werden bei nahezu allen thermodynamischen Herleitungen mittelbar genutzt, nämlich immer dann, wenn wir die Stützregel oder in der herkömmlichen Thermodynamik den SCHWARZschen Satz oder die MAXWELLSchen Beziehungen anwenden (vgl. die Abschnitte 3.2.2. und 3.7.1).

Abschließend sei noch erwähnt, daß auch umgekehrt für ein beliebiges Gebilde mit zwei Koordinaten  $l, l'$  und zwei Kräften  $F(l, l')$ ,  $F'(l, l')$  das Differential  $dE = F \cdot dl + F' \cdot dl'$  vollständig ist oder, anders gesagt, daß die Energie eine Funktion der Koordinaten  $E = E(l, l')$  ist, wenn die Bedingung  $(dF/dl')_l = (dF'/dl)_l$ , allgemein erfüllt ist. Physikalisch heißt dies nach unseren früheren Vereinbarungen, daß ein elastisches System vorliegt. Die Symmetrie der Kopplung ist also ein kennzeichnendes Merkmal solcher Systeme.

### 3.1.6 Unstabiles Verhalten

Wir haben oben gefunden, daß die Hauptmaße für die betrachteten elastischen Körper positiv sind. Man kann nun ganz allgemein zeigen, daß diese Maße nicht negativ werden dürfen, wenn das Verhalten nicht instabil werden soll. Dabei nennen wir ein elastisches System (vgl. die Beispiele in Abb. 3.5; das Gewicht links gehört nicht zum System, sondern veranschaulicht nur eine konstante Außenkraft) in einem bestimmten Zustand „instabil“, wenn es sich bei konstanten äußeren Kräften, die unter anderem auch null sein können, bei einer kleinen Störung aus der ursprünglichen Gleichgewichtslage zu entfernen sucht. Gleichgewicht kann man durch passende Wahl der äußeren Kräfte für jeden Wert der Arbeitskoordinaten erreichen.

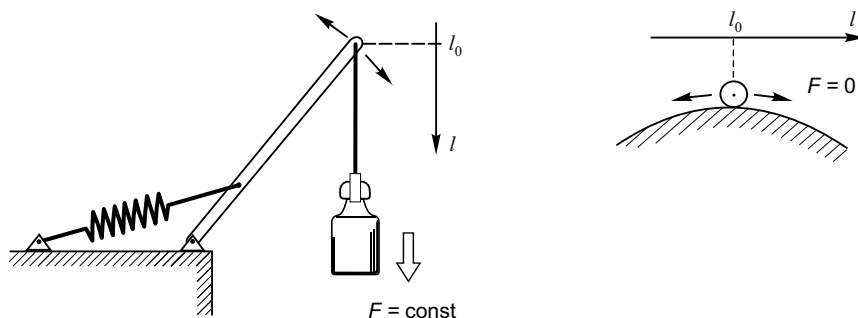


Abb. 3.5: Beispiele für instabile Gleichgewichte.

Um uns den Sinn dieser Festsetzung klarzumachen, betrachten wir ein Gummiband, an dem ein Gewicht  $G$  hängt und für das  $dF/dl < 0$  sein soll. Kraft und Gegenkraft seien ausbalanciert:  $F = G$ . Eine kleine Störung der Gleichgewichtslage nach unten ( $l$  steigt) führt dazu, daß  $F$  abnimmt und  $G - F > 0$  wird. Die resultierende Kraft treibt das Gewicht nicht nach oben in die Gleichgewichtslage zurück, sondern nach unten noch weiter von ihr fort, wodurch sich das Mißverhältnis zwischen  $F$  und  $G$  nur noch vergrößert und das Absinken beschleunigt wird. Bei einer zufälligen Störung der Anfangslage nach oben schnell das Gewicht aufwärts.

Die Ursache für dieses instabile Verhalten ist, daß wir  $dF/dl < 0$  vorausgesetzt haben. Man sieht sofort, daß in allen Fällen, wo die Kraft sinkt, wenn die zugehörige Arbeitkoordinate vergrößert wird, das entsprechende Hauptmaß also negativ ist, mit einem derartigen Verhalten gerechnet werden muß.

Alle bisher meist aus der Anschauung gefolgerten Aussagen über Vorzeichen und Größenvergleiche der Koeffizienten lassen sich formal herleiten, sobald für ein System feststeht, ob es sich stabil verhält – was fast immer zutrifft – und von welcher Art die Kopplung zwischen den Arbeitskoordinaten ist. Das bedeutet, daß die Struktur eines stabilen, elastischen Systems hinsichtlich der genannten Aussagen durch die Kopplungen festgelegt ist, unabhängig davon, ob man mechanische, thermische, elektrische usw. Eigenschaften betrachtet. Solche Strukturaussagen kann man daher ohne weiteres von einem vertrauten auf ein weniger bekanntes, aber in bezug auf Kopplung und Stabilität gleichartiges System übertragen. Darin liegt der Wert der jetzigen Überlegungen.

## 3.2 Rechenregeln für Differentialquotienten

Wir wollen in diesem Abschnitt einige Rechenregeln angeben, mit deren Hilfe man einen Differentialquotienten durch andere darstellen kann, die zum Beispiel der Messung leichter zugänglich sind. Bei der großen Fülle der denkbaren Koeffizienten ist eine solche Möglichkeit zur Einsparung sehr nützlich. Obwohl es sich hierbei um rein mathematische Sachverhalte handelt, wollen wir sie doch von vornherein auf physikalischem Hintergrund sehen. Die benutzten Veränderlichen  $u, v, w \dots$  können wir uns als Größen denken, die die Eigenschaften eines Systems beschreiben.  $z_1, z_2 \dots z_n$  seien irgendwelche voneinander unabhängige Parameter, die den Zustand des Systems kennzeichnen. Dann sind die Größen  $u, v, w \dots$ , die in verschiedener Weise voneinander abhängen können, letztlich als Funktionen der  $z_i$  anzusehen.

### 3.2.1 Umrechnen auf neue Veränderliche

In der Thermodynamik, in der sich viele Gleichungen am einfachsten in differentieller Form schreiben lassen, liegt es nahe, die nötigen Umformungen auch über Differentiale auszuführen. Zur Umrechnung einer gegebenen Ableitung  $(du/dv)_{v',v'',\dots}$  einer Funktion  $u(v, v', v'', \dots)$  kann man hierbei die Eigenschaft ausnutzen, daß sie sich als Quotient zweier

Differentiale schreiben läßt:

$$\left(\frac{du}{dv}\right)_a = \frac{(du)_a}{(dv)_a}, \quad (3.18)$$

sofern nur der Nenner nicht verschwindet. Der Index  $a$  steht hier und im folgenden jeweils als Abkürzung für etwaige weitere, im einzelnen augenblicklich unwesentliche Größen, hier insbesondere für  $v', v'' \dots$ . Die Zeichen  $(du)_a$  und  $(dv)_a$  bedeuten die Differentiale der Größen  $u$  und  $v$ , dargestellt als Funktion irgendwelcher anderer gemeinsamer Veränderlicher – etwa  $v, v', v'' \dots$  oder der Parameter  $z_1, z_2 \dots z_n$  – unter der Bedingung  $a = \text{const}$ . Das weitere Vorgehen sieht meist so aus, daß man die beiden Differentiale mit Hilfe mathematischer oder thermodynamischer Beziehungen getrennt berechnet, durcheinander teilt und entstehende Quotienten von Differentialen wieder durch die üblichen Ableitungssymbole ersetzt (vgl. hierzu Abschn. 3.7.3). Ein simples Beispiel hierfür ist das folgende: Wählt man  $v, v', v'' \dots$  als unabhängige Veränderliche, dann bleibt von dem vollständigen Differential

$$du = \left(\frac{du}{dv}\right)_{v'v''\dots} dv + \left(\frac{du}{dv'}\right)_{vv''\dots} dv' + \left(\frac{du}{dv''}\right)_{vv'\dots} dv'' + \dots \quad (3.19)$$

unter der Bedingung  $a = \text{const}$  wegen  $(dv)_a = dv$ ,  $(dv')_a = 0$ ,  $(dv'')_a = 0$ , ... nur das erste Glied übrig:

$$(du)_a = \left(\frac{du}{dv}\right)_a (dv)_a \quad (3.20)$$

so daß wir nach Division durch  $(dv)_a$  den ursprünglichen Ausdruck zurückerhalten.

Zur Abkürzung des Verfahrens ist es zweckmäßig, sich einige weitergehende Regeln besonders zu merken, wie sie auch im Schrifttum gelegentlich erwähnt werden. Es seien hier vier einfache Operationen genannt, mit der die in der Überschrift gestellte Aufgabe „Umrechnen eines Differentialquotienten auf neue Veränderliche“ bewältigt werden kann. Die gezielte Anwendung wird im Abschnitt 3.2.3 besprochen. Um die einzelnen Rechenschritte leichter zitieren zu können, wollen wir ihnen Namen geben.

a) *Umkehren:*

$$\left(\frac{du}{dv}\right)_a = 1 / \left(\frac{dv}{du}\right)_a \quad (3.21)$$

b) *Erweitern:*

$$\left(\frac{du}{dv}\right)_a = \left(\frac{du}{dw}\right)_a \left(\frac{dw}{dv}\right)_a \quad (3.22)$$

In jedem Ausdruck sind die Indizes gleich!

c) *Einschieben eines Index:*

$$\left(\frac{du}{dv}\right)_{wa} = - \left(\frac{du}{dw}\right)_{va} \left(\frac{dw}{dv}\right)_{ua} \quad (3.23)$$

Jeder Ausdruck enthält den vollständigen Größenstz  $u, v, w, a$ !

d) *Ändern des Index:*

$$\left(\frac{du}{dv}\right)_{za} = \left(\frac{du}{dv}\right)_{wa} + \left(\frac{du}{dw}\right)_{va} \left(\frac{dw}{dv}\right)_{za} . \quad (3.24)$$

Wenn man also im Ausgangsquotienten  $(du/dv)_{za}$   $z$  gegen  $w$  austauschen will, so kann man das tun, indem man den Quotienten mit dem geänderten Index hinschreibt und als „Korrektur“ den gewissermaßen mit  $w$  erweiterten ursprünglichen Ausdruck addiert. Dabei enthält der erste Faktor den neuen Satz unabhängiger Veränderlicher  $v, w, a$  und der zweite Faktor den alten  $v, z, a$ .

Hinreichend für die Gültigkeit der angegebenen Rechenregeln ist, daß alle auftretenden Differentialquotienten auf der linken und rechten Seite sinnvoll sind, das heißt, daß die Größen im Zähler sich wirklich als differenzierbare Funktionen der im Nenner und Index vorkommenden Veränderlichen darstellen lassen.

Zur Herleitung greifen wir auf die Zerlegung einer Ableitung in einen Quotienten zweier Differentiale zurück.

zu a)

$$\left(\frac{du}{dv}\right)_a = \frac{(du)_a}{(dv)_a} = \frac{1}{\frac{(dv)_a}{(du)_a}} = 1 / \left(\frac{dv}{du}\right)_a . \quad (3.25)$$

zu b)

$$\left(\frac{du}{dv}\right)_a = \frac{(du)_a}{(dv)_a} = \frac{(du)_a (dw)_a}{(dw)_a (dv)_a} = \left(\frac{du}{dw}\right)_a \left(\frac{dw}{dv}\right)_a . \quad (3.26)$$

zu c) Wählen wir  $u, v, a$  als unabhängige Veränderliche, dann lauten die Differentiale der im Ausgangsausdruck vorkommenden Größen zunächst unabhängig voneinander

$$du, dv, dw = \left(\frac{dw}{du}\right)_{va} du + \left(\frac{dw}{dv}\right)_{ua} dv + \left(\frac{dw}{da}\right)_{uv} da, da. \quad (3.27)$$

Unter der Bedingung  $w, a = \text{const}$  bzw.  $dw = 0, da = 0$  ergibt sich zwischen  $du$  und  $dv$  die Beziehung

$$(du)_{wa} = - \frac{\left(\frac{dw}{dv}\right)_{ua} (dv)_{wa}}{\left(\frac{dw}{du}\right)_{va}} , \quad (3.28)$$

die nach Division durch  $(dv)_{wa}$  und Umkehren des Nenners in die behauptete Gleichung übergeht.

zu d) Mit  $v, w, a$  als unabhängigen Veränderlichen wird

$$du = \left(\frac{du}{dv}\right)_{wa} dv + \left(\frac{du}{dw}\right)_{va} dw + \left(\frac{du}{da}\right)_{vw} da . \quad (3.29)$$

Die Differentiale  $dv, dw, da$  lassen sich ihrerseits entwickeln, indem man  $v, z, a$  als Variable betrachtet. Unter der Bedingung  $z, a = \text{const}$  entsteht

$$(dv)_{za} = dv , \quad (dw)_{za} = \left(\frac{dw}{dv}\right)_{za} dv , \quad (da)_{za} = 0 . \quad (3.30)$$

Setzen wir dies in das oben angeschriebene Differential  $du$  ein – womit wir  $(du)_{za}$  erhalten – und teilen durch  $dv$  bzw.  $(dv)_{za}$ , so ergibt sich die gesuchte Gleichung.

### 3.2.2 Stützregel

Als nächstes sei eine Regel genannt, die mit den Kopplungserscheinungen in besonderer Weise zusammenhängt. Wir gehen dabei von einem  $n$ -gliedrigen Differential aus, das wir uns als Hauptgleichung eines elastischen Systems mit  $n$  unabhängigen Veränderlichen denken können („ $n$ -stelliges“ System):

$$dE = y_1 dx_1 + y_2 dx_2 + y_3 dx_3 + \dots + y_n dx_n \quad . \quad (3.31)$$

Die  $x$  sind dann als Arbeitskoordinaten und die  $y$  als zugehörige Kräfte aufzufassen, die infolge von Kopplungen einzeln von sämtlichen  $x$  abhängen können. Alle  $x$  nennen wir untereinander „gleichartig“, ebenso alle  $y$ . Die  $x$  und  $y$ , die den gleichen Index besitzen und gewissermaßen ein zusammengehöriges Paar bilden, heißen wir „zugeordnet“.

Die insgesamt  $n^2$  möglichen Ableitungen der  $y$  nach den  $x$ ,

$$\left( \frac{dy_i}{dx_j} \right)_{x_{\hat{j}}} \quad (i, j = 1, 2, 3 \dots n) \quad (3.32)$$

sind nicht alle verschieden. (Das Zeichen  $x_{\hat{j}}$  bedeutet die Gesamtheit aller  $x$  ohne  $x_j$ ). Um das einzusehen, erinnern wir uns, daß sich die  $y$  ihrerseits als Ableitungen von  $E$  nach den zugehörigen  $x$  schreiben lassen:

$$y_i = \left( \frac{dE}{dx_i} \right)_{x_{\hat{j}}} \quad (i, j = 1, 2, 3 \dots n) \quad (3.33)$$

und daß wegen der Vertauschbarkeit der Ableitungsfolge gilt:

$$\left( \frac{dy_i}{dx_j} \right)_{x_{\hat{j}}} = \left( \frac{d^2 E}{dx_i dx_j} \right) = \left( \frac{d^2 E}{dx_j dx_i} \right) = \left( \frac{dy_j}{dx_i} \right)_{x_{\hat{j}}} \quad . \quad (3.34)$$

Diese Beziehungen haben wir früher als Merkmal für eine gleichstarke Kopplung der Arbeitskoordinaten, hier  $x_i$  und  $x_j$  gedeutet. Wir können das Ergebnis der Rechnung, den Übergang vom ersten zum letzten Ausdruck, ohne die Indizes zu benutzen, die ja bei unseren Hauptgrößen gewöhnlich fehlen, wie folgt beschreiben (die eingeklammerten Teile sind vorläufig wegzudenken):

- a) Vertauschen von Zähler und Nenner und gleichzeitiger Ersatz dieser Größen durch die jeweils *zugeordnete*.
- b) (Umkehren des Vorzeichens, falls im Zähler und Nenner untereinander *gleichartige* Größen stehen.)
- c) In den Index werden alle im ursprünglichen Ausdruck *ungepaart* vorkommenden Veränderlichen eingesetzt (und zusätzlich alle diejenigen Paare zusammengehöriger Größen, die darin vollständig fehlen).

„Ungepaart“ heißt, daß der zugehörige Partner fehlt. Wenn wir den bislang noch überflüssigen Text in Klammern hinzunehmen, bleibt das Ergebnis trotzdem richtig. Das machen wir uns am besten an einem handfesten Beispiel klar ( $n = 4$ ):

$$\left(\frac{dy_1}{dx_3}\right)_{x_1x_2x_4} \xrightarrow{a)} \left(\frac{dy_3}{dx_1}\right) \xrightarrow{b)} \left(\frac{dy_3}{dx_1}\right) \xrightarrow{c)} \left(\frac{dy_3}{dx_1}\right)_{x_2x_3x_4} \quad (3.35)$$

- zu a) Dem  $y_1$  ist das  $x_1$  und dem  $x_3$  das  $y_3$  zugeordnet. Demnach gehört  $x_1$  in den Nenner und  $y_3$  in den Zähler.
- zu b) Das Vorzeichen bleibt positiv, da  $y_3$  als Kraft und  $x_1$  als Koordinate verschiedenartig sind.
- zu c) Nur  $x_2, x_3, x_4$  sind im ursprünglichen Ausdruck ungepaart und damit in den neuen Index einzusetzen. Zusätzliche Paare sind nicht anzufügen, da jedes der vier Paare  $x_i, y_i$  mit wenigstens einer Größe links vertreten ist.

Zum selben Ergebnis kommen wir über die zweiten Ableitungen der Energie.

Die Schritte a) bis c) zusammengenommen lassen sich als eine Rechenoperation auffassen, die wir „Stürzen“ nennen wollen und welche den Endausdruck ohne den Umweg über das Energiedifferential unmittelbar liefert. Ein Differentialquotient soll „stürzbar“ heißen, wenn er durch diese Umformung wie die Quotienten oben in einen Ausdruck übergeht, der denselben Zahlenwert besitzt. Ehe wir uns den Eigenschaften dieser Operation zuwenden, eine Zwischenbemerkung:

Statt nur die  $x$  als unabhängige Veränderliche zu wählen, kann man in der Regel auch irgendwelche anderen  $n$  Hauptgrößen herausgreifen, von denen die  $n$  übrigen dann als abhängig zu denken sind, zum Beispiel bei unserem elastischen Klotz, wo  $n = 2$  ist ( $dE = F \cdot dl + F' \cdot dl'$ ):

$$\begin{array}{l} l = l(F, F') \\ l' = l'(F, F') \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} F = F(l, F') \\ l' = l'(l, F') \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} l' = l'(F, l) \\ F' = F'(F, l) \end{array} \quad \text{usw.} \quad (3.36)$$

Jeder willkürlich aus  $n + 1$  verschiedenen Hauptgrößen gebildete Differentialquotient stellt eine mögliche Ableitung einer solchen Funktion dar, wobei zwei Größen im Quotienten selbst stehen und die übrigen  $n - 1$  als Indizes auftauchen. Von Entartungsfällen, etwa bei Systemen ohne Kopplung, wo diese Aussage falsch wird, können wir hier absehen. Angewandt auf unser Beispiel heißt dies, daß alle aus  $n + 1 = 3$  der Größen  $F, F', l, l'$  beliebig zusammengesetzten Ableitungssymbole sinnvolle Koeffizienten kennzeichnen, was ja offenbar auch zutrifft:

$$\left(\frac{dl}{dF}\right)_{F'} , \left(\frac{dl'}{dl}\right)_{F'} , \left(\frac{dF'}{dF}\right)_l \quad \text{usw.} \quad (3.37)$$

Die „Stürzregel“ besagt nun, daß jeder derartige Differentialquotient stürzbar ist. Wir erfassen mit dieser Regel auf einen Schlag eine große Zahl wichtiger Beziehungen, die wir, wie sich zeigen wird, alle als Folge der gleichstarken wechselseitigen Kopplung sehen können.

Voraussetzung der Anwendbarkeit der Stürzregel ist nämlich, daß zwischen sonst beliebigen  $2n$  Veränderlichen  $x_1, x_2 \dots x_n, y_1, y_2 \dots y_n$  ein Zusammenhang besteht, in dem die  $y$  als Funktionen der  $x$  so darstellbar sind, daß für alle  $i$  und  $j$

$$\left(\frac{dy_i}{dx_j}\right)_{x_j} = \left(\frac{dy_j}{dx_i}\right)_{x_i} \quad (3.38)$$

wird. Wenn das gilt, dann kann aufgrund eines mathematischen Satzes jeder sinnvolle, aber sonst willkürlich aus den  $x$  oder  $y$  zusammengesetzte Differentialquotient gestürzt werden, ohne seinen Wert zu ändern. Wir haben oben gesehen, daß die Hauptgrößen eines elastischen Systems gerade diese Voraussetzung erfüllen, die wir anschaulich als Ausdruck dafür deuten können, daß je zwei Arbeitskoordinaten  $x_i$  und  $x_j$  symmetrisch gekoppelt sind.

Um das Stürzen zu üben, sei noch einmal ein Beispiel ausführlich gezeigt ( $n = 4$ ):

$$\left(\frac{dy_2}{dy_1}\right)_{x_1 x_3 y_3} \xrightarrow{a)} \left(\frac{dx_1}{dx_2}\right) \xrightarrow{b)} - \left(\frac{dx_1}{dx_2}\right) \xrightarrow{c)} - \left(\frac{dx_1}{dx_2}\right)_{y_1 x_4 y_4} \quad (3.39)$$

zu a)  $y_2$  und  $y_1$  werden vertauscht und zugleich  $y_2$  durch das zugeordnete  $x_2$  und  $y_1$  entsprechend durch  $x_1$  ersetzt.

zu b) Das Vorzeichen ist zu ändern, da  $x_1$  und  $x_2$  beide Arbeitskoordinaten und somit gleichartig sind.

zu c) Nur das  $y_1$  ist von den fünf ursprünglichen Größen ungepaart und erscheint daher im Index zusammen mit dem Paar  $x_4, y_4$ , das im Ausgangssymbol gar nicht vertreten ist.

Gemäß der Stürzregel sind die Ausdrücke links und rechts einander gleich.

Um einen Eindruck davon zu geben, wie man die Regel herleiten kann<sup>1</sup>, wollen wir sie für den noch leichten, aber besonders wichtigen Fall  $n = 2$  beweisen, und zwar einfach, indem wir sämtliche hier möglichen 24 Differentialquotienten durchmustern. Wir haben davon auszugehen, daß die vier Größen  $x_1, x_2, y_1, y_2$  so zusammenhängen, daß

$$\left(\frac{dy_1}{dx_2}\right)_{x_1} = \left(\frac{dy_2}{dx_1}\right)_{x_2} \quad (3.40)$$

wird. Hier ist  $i = 1, j = 2$ . Die Fälle  $i = 1, j = 1$  und  $i = 2, j = 2$  sowie  $i = 2, j = 1$  ergeben keine neuen Aussagen, so daß wir sie weglassen können. Wenn wir den Differentialquotienten auf der linken Seite der Gleichung mit  $y_2$  „erweitern“ und auf der rechten den Index  $x_2$  „einschieben“ nach den früher behandelten Regeln, dann entsteht

$$\left(\frac{dy_1}{dy_2}\right)_{x_1} \cdot \left(\frac{dy_2}{dx_2}\right)_{x_1} = - \left(\frac{dy_2}{dx_2}\right)_{x_1} \cdot \left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)_{y_2} \quad \text{oder} \quad \left(\frac{dy_1}{dy_2}\right)_{x_1} = - \left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)_{y_2} \quad (3.41)$$

<sup>1</sup>vollständiger Beweis: G. Job, Z. Naturforsch. **25a** (1970) 1502

Wenn wir die Umformung durch Einschieben von  $x_1$  links und Erweitern mit  $y_1$  rechts fortsetzen, dann erhält man über

$$-\left(\frac{dy_1}{dx_1}\right)_{y_2} \cdot \left(\frac{dx_1}{dy_2}\right)_{y_1} = -\left(\frac{dx_2}{dy_1}\right)_{y_2} \cdot \left(\frac{dy_1}{dx_1}\right)_{y_2} \quad \left(\frac{dx_1}{dy_2}\right)_{y_1} = \left(\frac{dx_2}{dy_1}\right)_{y_2} \quad (3.42)$$

und durch Weiterführen der Rechnung mit  $x_2, y_2$

$$\left(\frac{dx_1}{dx_2}\right)_{y_1} \cdot \left(\frac{dx_2}{dy_2}\right)_{y_1} = -\left(\frac{dx_2}{dy_2}\right)_{y_1} \cdot \left(\frac{dy_2}{dy_1}\right)_{x_2} \quad \text{oder} \quad \left(\frac{dx_1}{dx_2}\right)_{y_1} = -\left(\frac{dy_2}{dy_1}\right)_{x_2} \quad (3.43)$$

Kehrt man in allen rechts stehenden Gleichungen die Quotienten nach der Umkehrregel um, dann kommen vier weitere Beziehungen hinzu:

$$\begin{aligned} \left(\frac{dx_2}{dy_1}\right)_{x_1} &= \left(\frac{dx_1}{dy_2}\right)_{x_2}, & \left(\frac{dy_2}{dy_1}\right)_{x_1} &= -\left(\frac{dx_1}{dx_2}\right)_{y_2}, \\ \left(\frac{dy_2}{dx_1}\right)_{y_1} &= \left(\frac{dy_1}{dx_2}\right)_{y_2}, & \left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)_{y_1} &= -\left(\frac{dy_1}{dy_2}\right)_{x_2}. \end{aligned} \quad (3.44)$$

Schließlich schreiben wir noch alle Ausdrücke auf, die im Quotienten selbst die Paare  $x_1, y_1$  oder  $x_2, y_2$  enthalten:

$$\begin{aligned} \left(\frac{dy_1}{dx_1}\right)_{x_2}, \left(\frac{dy_1}{dx_1}\right)_{y_2}, & \quad \left(\frac{dx_1}{dy_1}\right)_{x_2}, \left(\frac{dx_1}{dy_1}\right)_{y_2}, \\ \left(\frac{dy_2}{dx_2}\right)_{x_1}, \left(\frac{dy_2}{dx_2}\right)_{y_1}, & \quad \left(\frac{dx_2}{dy_2}\right)_{x_1}, \left(\frac{dx_2}{dy_2}\right)_{y_1}. \end{aligned} \quad (3.45)$$

Diese Zusammenstellung und die acht kurzen Gleichungen umfassen bereits alle aus je drei der vier Größen  $x_1, x_2, y_1, y_2$  bildbaren Differentialquotienten. Beim Stürzen gehen diese entweder in sich selbst – so die acht letzten Quotienten – oder aber in den jeweils auf der anderen Seite der Gleichung stehenden Ausdruck über, also in jedem Falle in einen gleich großen. Damit ist die Stützregel für  $n = 2$  als richtig nachgewiesen.

### 3.2.3 Anwendungsregeln

Die besten Werkzeuge nützen nichts, wenn man sie nicht anzuwenden weiß. Daher ist eine Gebrauchsanweisung fast ebenso wichtig wie die Hilfsmittel selbst. Eine immer wiederkehrende Aufgabe in der Thermodynamik ist es nun, einen gegebenen Koeffizienten durch bekannte oder leichter meßbare Beiwerte auszudrücken. Für ein planmäßiges Vorgehen ist es angebracht, die vorkommenden Veränderlichen nach ihrer Zugänglichkeit zu ordnen. Wir können hierbei von der Hauptgleichung ausgehen und durch die Reihenfolge der Glieder einen Rang festlegen, indem wir zunächst das am bequemsten meßbare „niederrangigste“ Variablenpaar anschreiben und dann nach wachsendem Schwierigkeitsgrad die folgenden. Innerhalb eines jeden Paares mag durch Unterstreichung die zugänglichere Veränderliche hervorgehoben werden. Auf diese Weise werden die Hauptgrößen neben der Gliederung in Kräfte und Lagen in gleichviele „zugängliche“ und „unzugängliche“ Größen aufgeteilt und nach ihrer Meßbarkeit abgestuft. Bei unseren bisherigen mechanischen Beispielen zeigen sich die Unterschiede nur undeutlich, so daß es hier recht willkürlich ist, welche Veränderlichen wir vor den anderen auszeichnen. Nehmen wir einmal an, daß die Lagen der Stempel

leichter bestimmbar wären als die Kräfte und die ungestrichenen Größen wiederum einfacher als die gestrichenen, dann hätten wir die Hauptgleichung wie folgt zu schreiben:

$$dE = F \cdot d\underline{l} + F' \cdot d\underline{l}' . \quad (3.46)$$

Die als bekannt anzusehenden Differentialquotienten enthalten als unabhängige Veränderliche im Normfall nur die einfacher meßbaren Größen, weil das die Parameter sind, die beim Versuch besonders leicht eingestellt werden können. Daraus ergibt sich bereits die erste Regel für eine systematische Umformung:

- a) Die gegebene Ableitung wird in einen Differentialausdruck zerlegt, in dem nur noch die zugänglicheren Größen im Nenner und in den Indizes auftreten.

Für diese Aufgabe stehen uns einfache, aber ausreichende Hilfsmittel zur Verfügung. Nach dem Bau des Quotienten

$$\left(\frac{du}{dz}\right)_a, \left(\frac{dz}{du}\right)_a, \left(\frac{dz}{dz'}\right)_a, \left(\frac{du}{du'}\right)_a \quad (3.47)$$

( $z =$  „zugängliche“,  $u =$  „unzugängliche“ und sonstige Veränderliche,  $a =$  zusammengefaßter Index) richtet sich der erste Schritt. Während der Quotient ganz links bereits die richtige Gestalt hat, kann der zweite durch Umkehren, der dritte und vierte durch Einschleppen einer Veränderlichen aus dem Index bzw. Erweitern mit einer zusätzlichen Größe und Umkehren eines der neu entstehenden Faktoren auf die verlangte Form gebracht werden. Dabei kann man im dritten Fall den Vorgang gleichzeitig benutzen, um eine im Index  $a = (u, a')$  vorkommende unbequeme Größe  $u$  zu beseitigen, und im vierten, um einen neuen, von den erwünschten Veränderlichen  $z$  noch fehlende einzuführen:

$$\left(\frac{du}{dz}\right)_a \quad \text{bleibt so,} \quad (3.48)$$

$$\left(\frac{dz}{du}\right)_a = \frac{1}{\left(\frac{du}{dz}\right)_a} , \quad (3.49)$$

$$\left(\frac{dz}{dz'}\right)_{ua'} = - \left(\frac{dz}{du}\right)_{z'a'} \cdot \left(\frac{du}{dz'}\right)_{za'} = - \frac{\left(\frac{du}{dz'}\right)_{za'}}{\left(\frac{du}{dz}\right)_{z'a'}} , \quad (3.50)$$

$$\left(\frac{du}{du'}\right)_a = \left(\frac{du}{dz}\right)_a \cdot \left(\frac{dz}{du'}\right)_a = \frac{\left(\frac{du}{dz}\right)_a}{\left(\frac{du'}{dz}\right)_a} . \quad (3.51)$$

Wenn in den so „bereinigten“ Ausdrücken im Index  $a = (u', a')$  noch falsche Größen  $u'$  vorkommen, so können sie mit Hilfe der Regel für Indexänderung und den schon besprochenen Verfahren ersetzt werden:

$$\begin{aligned} \left(\frac{du}{dz}\right)_{u'a'} &= \left(\frac{du}{dz}\right)_{z'a'} + \left(\frac{du}{dz'}\right)_{za'} \cdot \left(\frac{dz'}{dz}\right)_{u'a'} = \dots \\ &= \left(\frac{du}{dz}\right)_{z'a'} - \left(\frac{du}{dz'}\right)_{za'} \cdot \frac{\left(\frac{du'}{dz}\right)_{z'a'}}{\left(\frac{du'}{dz'}\right)_{za'}} . \end{aligned} \quad (3.52)$$

Nur wenn man einige Übung besitzt, sollte man bei dieser und den vorhergehenden Rechnungen versuchen, sich gleich das Endergebnis zu merken und dadurch das Anschreiben der Zwischenstücke einzusparen.

Von den durch Stürzen auseinander hervorgehenden Differentialquotienten ist nun meist derjenige meßbar, bei dem die Größe im Zähler einem niederrangigen Paar angehört als die im Nenner stehende. Damit erhalten wir sofort eine zweite Regel für die verlangte Umformung:

- b) Alle entstandenen Ableitungen, bei denen der Zähler einen höheren Rang hat als der Nenner („kopflastige“ Differentialquotienten), werden gestürzt.

Wir wollen uns kurz überlegen, daß dieser Schritt unsere bisherigen Bemühungen, nur noch zugängliche Größen als unabhängige Veränderliche zu haben, nicht zerstört. Eine zu stürzende Ableitung muß die Gestalt haben  $(du/dz')_a$ , wobei  $a = (z, a')$  die  $u$  zugeordnete Kraft oder Arbeitskoordinate  $z$  enthält und  $a'$  nur noch ungepaarte Hauptgrößen umfaßt. Damit erhält man beim Stürzen

$$\left(\frac{du}{dz'}\right)_{za'} = \left(\frac{du'}{dz}\right)_{z'a'} \quad , \quad (3.53)$$

wenn  $u'$  die zu  $z'$  gehörige Größe bezeichnet, also wieder einen Ausdruck von der angestrebten Form.

Wir sehen, daß wir durch geduldiges Umformen nach den genannten Regeln auf alle Fälle an einen Punkt gelangen müssen, wo in allen Ableitungssymbolen nur noch erwünschte Veränderliche im Nenner und im Index vorkommen und im Zähler niemals höherrangige Größen stehen als im Nenner. Im allgemeinen haben wir damit unser Ziel erreicht, einen unbekanntem Ausdruck auf bekannte zurückzuführen. Falls das wider Erwarten nicht zutreffen sollte, falls es also doch noch andere, besser meßbare Beiwerte in dem System gibt, so kann man folgendermaßen vorgehen. Man unterwirft auch diese Koeffizienten der beschriebenen Prozedur und bekommt damit zusätzliche Gleichungen zwischen den verschiedenen Ausdrücken, mit deren Hilfe man etwaige unerwünschte Beiwerte durch die neuen ersetzen kann. Der Vorgang entspricht dem Beseitigen einer Veränderlichen aus mehreren Gleichungen mit mehreren Unbekannten.

Um das durch die Schritte a) und b) beschriebene und häufig zu benutzende Verfahren leichter zitieren zu können, wollen wir ihm irgendeinen Namen geben. Es soll gesagt werden, daß wir eine Ableitung auf die Veränderlichen  $v_1, v_2, v_3 \dots$  „zurückschneiden“, wenn wir sie nach dieser Vorschrift umrechnen, wobei  $v_1, v_2, v_3 \dots$  die nach steigendem Rang geordneten, als zugänglich ausgewählten Hauptgrößen bezeichnet. Der Name ist hier als willkürliches Kurzzeichen zu sehen, wie ein Buchstabe für eine Größe, und soll sonst keine tiefere Bedeutung haben.

### 3.2.4 Anwendungsbeispiele

Wenden wir uns noch einmal unserem elastischen Klotz zu. Als bekannt betrachten wir die „Steife“ des Klotzes in der einen und der anderen Preßrichtung,  $s = (dF/dl)_V$ , und

$s' = (dF'/dl')_l$  sowie als Maß für die Kopplungsstärke das Nebenmaß  $f = (dF/dl')_l$ , das definitionsgemäß als positiv anzusehen ist, wenn die Stempel gegengekoppelt sind. Alle übrigen Koeffizienten lassen sich aus diesen drei Beiwerten zusammensetzen, wie man durch „Rückschneiden“ auf  $l, l'$  zeigen kann. Hier einige Beispiele, wobei der jeweilige Rechengang durch in Klammern gesetzte Stichworte kurz erläutert sei:

a) „Eindrückbarkeit“ bei festem zweiten Stempel:

$$\left(\frac{dl}{dF}\right)_{l'} = \frac{1}{\left(\frac{dF}{dl}\right)_{l'}} = \frac{1}{s} \quad (3.54)$$

(Typ  $(dz/du)_a$ , also umkehren). Dieser Koeffizient ist demnach einfach der Kehrwert der „Steife“  $s$ .

b) Mitbewegung des zweiten Stempels durch den ersten:

$$\left(\frac{dl'}{dl}\right)_{F'} = -\left(\frac{dl'}{dF'}\right)_l \cdot \left(\frac{dF'}{dl}\right)_{l'} = -\frac{\left(\frac{dF}{dl'}\right)_l}{\left(\frac{dF'}{dl}\right)_l} = \frac{f}{s'} \quad (3.55)$$

(Typ  $(dz/dz')_a$ , demnach Index einschieben; den ersten Faktor umkehren, da Typ  $(dz/du)_a$ , den zweiten stürzen, da  $F'$  höherrangig als  $l$ ). Der Koeffizient ist negativ, wie wir es aus der Anschauung für gegensinnige Kopplung erwarten.

c) „Steife“ bei konstanter Kraft auf den zweiten Stempel:

$$\begin{aligned} \left(\frac{dF}{dl}\right)_{F'} &= \left(\frac{dF}{dl}\right)_{l'} + \left(\frac{dF}{dl'}\right)_l \cdot \left(\frac{dl'}{dl}\right)_{F'} = s - f \left(\frac{dl'}{dF'}\right)_l \cdot \left(\frac{dF'}{dl}\right)_{l'} \\ &= s - f \cdot \frac{\left(\frac{dF}{dl'}\right)_l}{\left(\frac{dF'}{dl}\right)_l} = s - \frac{f^2}{s'} \end{aligned} \quad (3.56)$$

(Typ  $(du/dz)_a$ , also Index prüfen: unzugängliches  $F'$  durch  $l'$  ersetzen; den zweiten Faktor im Zusatzglied wie bei b) weiterbehandeln). Das Glied  $-f^2/s'$ , das die Größe der Rückwirkung des zweiten Stempels auf die Bewegung des ersten mißt, ist bei Mit- und Gegenkopplung ( $f \geq 0$ ) negativ, so daß wir jetzt formal finden wie früher anschaulich, daß der Klotz in jedem Falle elastischer wirkt, wenn man den zweiten Stempel beweglich läßt ( $F' = \text{const}$ ), als wenn man ihn festklemmt ( $l' = \text{const}$ ):

$$\left(\frac{dF}{dl}\right)_{F'} < \left(\frac{dF}{dl}\right)_{l'} \quad . \quad (3.57)$$

d) Stellen wir uns nun vor, daß nicht  $s, s'$  und  $f$  bekannt sind, sondern zufällig  $s, s'$  und der in c) genannte Koeffizient, nennen wir ihn  $s^*$ . Nach wie vor sollen die Beiwerte unter a) und b) zu berechnen sein. Im Falle a) bleibt alles beim alten, weil beim „Rückschneiden“ auf  $l, l'$  (vgl. oben!) der Endausdruck nur das bekannte  $s$  enthält. Im Falle b) haben wir nach dem früher Gesagten auch  $s^*$  auf  $l, l'$  zurückzuschneiden, damit wir eine weitere Beziehung erhalten, um das störende  $f$  entfernen zu können:

$$\left(\frac{dl'}{dl}\right)_{F'} = -\frac{f}{s'} \quad , \quad s^* = s - \frac{f^2}{s'} \quad (3.58)$$

(Rechnung wie unter b) und c)). Aus den beiden Gleichungen beseitigen wir das unbekannte  $f$ , indem wir es aus der zweiten Gleichung, was  $f = \sqrt{(s - s^*)s'}$  ergibt, in die erste einsetzen:

$$\left(\frac{dl'}{dl}\right)_{F'} = -\sqrt{\frac{s - s^*}{s'}} \quad (3.59)$$

### 3.2.5 Notwendige Zahl an bekannten Beiwerten

Bei der Berechnung der verschiedenen Koeffizienten unseres elastischen Klotzes haben wir drei Koeffizienten als bekannt vorausgesetzt. Wieviele dieser Ableitungen reichen eigentlich aus, um alle anderen aus Hauptgrößen zusammengesetzten Differentialquotienten erster Ordnung dadurch darstellen zu können? Die Antwort lautet:

$$\frac{n(n+1)}{2}, \quad (3.60)$$

wenn wir  $2n$  Hauptgrößen haben. Das ergibt für  $n = 2$  die früher benutzte Zahl 3. Wir wollen diese Aussage näher begründen:

Beim „Rückschneiden“ eines beliebigen Differentialquotienten der fraglichen Art erhält man einen Ausdruck, in dem nur noch Ableitungen auftreten mit den  $n$  zugänglichen, nach steigendem Rang geordneten Größen  $z_1, z_2 \dots z_n$  als unabhängigen Veränderlichen. Da man jede der  $n$  übrigen Hauptgrößen  $u_1, u_2 \dots u_n$  nach jedem einzelnen  $z$  ableiten kann, erhalten wir so insgesamt  $n^2$  Differentialquotienten:

$$\begin{array}{cccc} \left(\frac{du_1}{dz_1}\right)_{z_1} & \left(\frac{du_1}{dz_2}\right)_{z_2} & \dots & \left(\frac{du_1}{dz_n}\right)_{z_n} \\ \left(\frac{du_2}{dz_1}\right)_{z_1} & \left(\frac{du_2}{dz_2}\right)_{z_2} & \dots & \left(\frac{du_2}{dz_n}\right)_{z_n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \left(\frac{du_n}{dz_1}\right)_{z_1} & \left(\frac{du_n}{dz_2}\right)_{z_2} & \dots & \left(\frac{du_n}{dz_n}\right)_{z_n} \end{array} .$$

Aufgrund der Stützregel sind die Ableitungen, die spiegelbildlich zur eingezeichneten Diagonale liegen, einander gleich, so daß man auf alle unterhalb dieser Diagonalen liegenden Ausdrücke, bei denen der Zähler einen höheren Rang als der Nenner hat, verzichten kann. Zählt man die übrigen spaltenweise, so erhält man

$$1 + 2 + 3 \dots + n = \frac{n(n+1)}{2} . \quad (3.61)$$

An dieser Zahl ändert sich auch nichts, wenn man eine oder mehrere oder auch alle Ableitungen durch andere, leichter meßbare oder aus sonst irgendeinem Grunde bevorzugte auf die im vorigen Abschnitt beschriebene Weise ersetzt. Allerdings kann wegen der unter Umständen auftretenden Wurzeln eine Unsicherheit hinsichtlich der Vorzeichen entstehen.

### 3.3 Einfache Beispiele mechanisch-thermischer Kopplung

Nach gründlicher Vorbereitung wollen wir uns jetzt wieder der Wärmelehre zuwenden. Es sollen zunächst die Wechselbeziehungen zwischen thermischen und mechanischen Veränderungen an einem Körper untersucht werden. Als ordnendes Prinzip benutzen wir den Begriff der elastischen Kopplung.

#### 3.3.1 Verformung eines Körpers

Es sei zunächst ein System betrachtet, das sich ganz eng an unser mechanisches Vorbild anlehnt, den elastischen Körper. Wir wollen bei dem Klotz in Abb. 3.3 rechts einen der Stößel durch einen „Entropiestempel“ ersetzen, das heißt durch eine Vorrichtung, mit der wir Entropie in den elastischen Körper - wir denken uns hier am besten einen aufgepumpten, wärmedicht eingekleideten Gummiball - gegen dessen thermische Spannung hineindrücken können (Abb. 3.6; die beiden „Stempel“ selbst gehören nicht zum System).

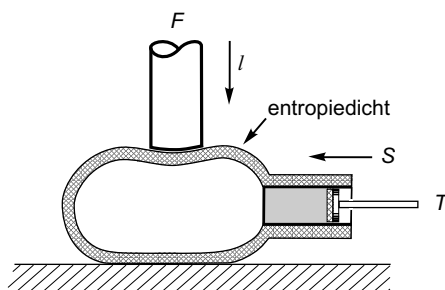


Abb. 3.6: Kopplung eines normalen Stempels mit einem „Entropiestempel“.

Die beiden Vorgänge, „Eindrücken des Stempels“ und „Entropiezufuhr“, sind nun nicht unabhängig voneinander, sondern miteinander verknüpft. Man findet qualitativ den gleichen Zusammenhang wie im mechanischen Beispiel mit gegensinniger Kopplung. Das kann man sich leicht aus dem früher über die Entropie bzw. Wärme\* Gesagten überlegen. Die beobachteten Wirkungen können wir genau wie beim elastischen Klotz einteilen (die angefügten Koeffizienten, die die einzelnen Effekte quantitativ zeichnen, sollen zunächst außer acht gelassen werden):

a) Hauptwirkung:

- Je tiefer der Stempel hineingedrückt wird, um so größer ist die entstehende Gegenkraft  $F$ .

$$\left(\frac{dF}{dl}\right)_S > 0 \quad , \quad \left(\frac{dF}{dl}\right)_T > 0 \quad \dots \quad (3.62)$$

- Je mehr Entropie hineingedrückt wird, desto höher steigt die thermische Spannung im Innern des Gummiballs.

$$\left(\frac{dT}{dS}\right)_l > 0 \quad , \quad \left(\frac{dT}{dS}\right)_F > 0 \quad \dots \quad (3.63)$$

b) Nebenwirkung:

- Drücken wir den Stempel hinein, dann wird Entropie herausgepreßt. Wenn wir das Herauspressen verhindern, steigt die Temperatur an.

$$\left(\frac{dS}{dl}\right)_T < 0 \quad , \quad \left(\frac{dT}{dl}\right)_S > 0 \quad \dots \quad (3.64)$$

- Wenn wir Entropie zuführen, wird der Stempel herausgedrängt. Halten wir ihn fest, dann steigt die Kraft auf ihn an.

$$\left(\frac{dl}{dS}\right)_F < 0 \quad , \quad \left(\frac{dF}{dS}\right)_l > 0 \quad \dots \quad (3.65)$$

c) Rückwirkung

- Der Stempel ist leichter eindrückbar, wenn die Entropie entweichen kann, schwerer, wenn sie es nicht kann.

$$\left(\frac{dF}{dl}\right)_S > \left(\frac{dF}{dl}\right)_T \quad . \quad (3.66)$$

- Die Entropie ist leichter eindrückbar, wenn der Stempel entweichen kann, als wenn er es nicht kann.

$$\left(\frac{dT}{dS}\right)_l > \left(\frac{dT}{dS}\right)_F \quad . \quad (3.67)$$

Dabei haben wir unter a), b) und c) zunächst die im mechanischen Teil und danach die im nicht-mechanischen Teil des Systems beobachteten Wirkungen aufgeführt.

Aber auch die formale Beschreibung ist völlig gleichgert. An dem Gummiball kann wie am Klotz auf zwei Weisen Arbeit verrichtet und gespeichert werden:

- mechanische Arbeit gegen die mechanische „Spannung“  $F$ , wenn man den Stempel eindrückt ( $l$  = Eindringtiefe):

$$dW = F \cdot dl \quad . \quad (3.68)$$

- thermische Arbeit gegen die thermische Spannung  $T$ , wenn man Entropie zuführt ( $S$  = Entropieinhalt des Balles):

$$dW' = T \cdot dS \quad . \quad (3.69)$$

Damit erhalten wir für den Energiezuwachs des Balles:

$$dE = F \cdot dl + T \cdot dS \quad . \quad (3.70)$$

$l$  und  $S$  sind die Arbeitskoordinaten,  $F$  und  $T$  die zugehörigen Kräfte. Da der Zustand des Balles, insbesondere auch die Größe der Kräfte, als durch die Koordinaten eindeutig bestimmt angesehen werden kann, ist das System im Sinne unserer früheren Erklärungen als elastisch anzusehen, wobei das angeschriebene Energiedifferential die Hauptgleichung darstellt.

Die oben bei der Beschreibung der verschiedenen Wirkungen angegebenen Koeffizienten erhalten jetzt einen klaren Sinn. Mit Hilfe der kennengelernten Regeln können wir das Vorzeichen, soweit es nicht aus der Anschauung klar ist, und weitere Beziehungen

zwischen den einzelnen Beiwerten herleiten. Durch Stürzen finden wir etwa, daß die beiden Nebenmaße  $(dF/dS)_l$  und  $(dT/dl)_S$  gleich sind, das heißt, Stempelverrückung und Entropiezufuhr oder, wie wir auch sagen wollten,  $l$  und  $S$  sind gleich stark wechselseitig gekoppelt.

Der Quotient  $(dS/dT)_x = C'_x$  ist im Sinne früherer Vereinbarungen als Entropiekapazität unseres elastischen Körpers zu bezeichnen. Wir hatten schon früher gesehen (Abschnitt 2.2.7.), daß dieser Größe je nach den Nebenbedingungen – hier durch den tiefgestellten Buchstaben  $x$  gekennzeichnet, wobei  $x$  zum Beispiel gleich  $l$  oder  $F$  sein kann – eine verschiedene Bedeutung zukommt. Da sich unserem Ball schwerer Entropie zuführen läßt, wenn auf der Gegenseite  $l$  konstant gehalten wird, als wenn man eine Änderung zuläßt, indem man nur den Wert der Kraft beibehält, gilt:

$$\left(\frac{dS}{dT}\right)_l < \left(\frac{dS}{dT}\right)_F \quad \text{oder} \quad C'_l < C'_F \quad . \quad (3.71)$$

Die Entropiekapazität bei festgehaltenem Stempel ist also kleiner als diejenige bei konstanter Kraft. Entsprechendes gilt für die um den Faktor  $T$  größeren Wärmekapazitäten\*:

$$C_l < C_F \quad . \quad (3.72)$$

Formal gelangen wir zu dem Ergebnis, indem wir  $C'_F$  auf folgende Weise umrechnen:

$$\begin{aligned} C'_F &= \left(\frac{dS}{dT}\right)_F = \left(\frac{dS}{dT}\right)_l + \left(\frac{dS}{dl}\right)_T \cdot \left(\frac{dl}{dT}\right)_F \\ &= C'_l + \left(\frac{dF}{dT}\right)_l \cdot \left(\frac{dl}{dF}\right)_T \cdot \left(\frac{dF}{dT}\right)_l \end{aligned} \quad (3.73)$$

(Rechenschritte: Definitionsgleichung von  $C'_F$ ;  $F$  im Index durch  $l$  ersetzen; im Zusatzglied ersten Faktor stürzen, in den zweiten den Index  $F$  einschieben). Da das letzte, dreigliedrige Produkt sicher positiv ist, denn  $(dl/dF)_T$  ist ein Hauptmaß und  $(dF/dT)_l$  kommt als Quadrat vor, gilt tatsächlich  $C'_F > C'_l$ .

Bei der obigen Umformung haben wir im Grunde nichts anderes gemacht, als daß wir  $C'_F$  auf  $l$ ,  $T$  zurückgeschnitten haben. Nur der Ausdruck  $(dl/dF)_T$  wäre noch umzukehren gewesen. Bei diesem Beispiel fällt es leicht, für die Hauptgrößen eine Randfolge der Zugänglichkeit festzulegen.

Während jedoch klar ist, daß die mechanischen Größen  $l$ ,  $F$  leichter meßbar sind als die thermischen  $S$ ,  $T$  und  $T$  zugänglicher ist als  $S$ , kann man sich streiten, ob man  $l$  oder  $F$  den Vorrang geben soll. Wir haben uns oben für  $l$  entschieden:

$$dE = F \cdot d\underline{l} + \underline{T} \cdot dS \quad . \quad (3.74)$$

### 3.3.2 Gummiband

Untersuchen wir jetzt unser zu allererst erörtertes System, ein Gummiband, auf einen Zusammenhang zwischen mechanischen und thermischen Größen. Hier haben wir den Vorteil,

daß sich die verschiedenen Wirkungen leicht im Versuch zeigen lassen. Wie im Falle des Gummiballes können wir am Band mechanische Arbeit, nämlich durch Längen um  $dl$  gegen die rückziehende Kraft  $F$ , und thermische Arbeit durch Entropiezufuhr gegen die Spannung  $T$  verrichten:

$$dE = F \cdot dl + T \cdot dS \quad . \quad (3.75)$$

Das System ist elastisch,  $F$ ,  $l$ ,  $T$  und  $S$  sind seine Hauptgrößen. Wir haben früher gefunden, daß bei einer Längung die Temperatur ansteigt. Daraus läßt sich folgern, daß  $S$  und  $l$  gegenseitig gekoppelt sind.

Wir versuchen nun, anhand der festgestellten Eigenschaft einige Wirkungen vorherzusagen, die beobachtbar sein sollten und die wir im Experiment prüfen wollen:

- a) Wenn wir das Band erwärmen, ihm also Entropie zuführen, sollte es sich zu verkürzen suchen (Nebenwirkung eines Entropiezuwachses auf die mechanische Seite):

$$\left( \frac{dl}{dS} \right)_F < 0 \quad . \quad (3.76)$$

- b) Das Band sollte leichter dehnbar sein, wenn die Entropie entweichen kann, schwerer, wenn sie es nicht kann (Rückwirkung der thermischen Größen auf die mechanischen):

$$\left( \frac{dl}{dF} \right)_S < \left( \frac{dl}{dF} \right)_T \quad (3.77)$$

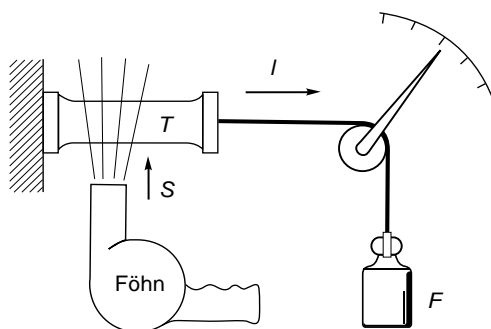


Abb. 3.7: Messen von Wärmeeffekten\* beim Dehnen eines Gummibands.

Zur Prüfung dieser Aussagen verwenden wir den in Abb. 3.7 gezeigten Versuchsaufbau. Mit einem schweren Gewicht, das über eine Rolle gelegt ist, dehnen wir ein kräftiges Gummiband. Die Längenänderung des Bandes entnehmen wir der Stellung eines an der Rolle angebrachten Zeigers. Wenn wir das Gewicht anhängen, beobachten wir nach der ersten starken Längenzunahme und einem Hochschnellen der Temperatur um einige Grade, daß  $l$  langsam weiter wächst, während die Temperatur auf den alten Wert zurückfällt. Das Ergebnis läßt sich leicht deuten. Der erste Schritt läuft so schnell ab, daß es die Entropie nicht schafft, in die Umgebung zu entweichen. Erst danach hat sie genügend Zeit, langsam abzufließen, was am Temperaturabfall erkennbar ist. Wenn  $T$  den alten Wert erreicht hat ( $T = \text{const}$ ), ist der Längenzuwachs merklich größer als während des ersten Schrittes ( $S$

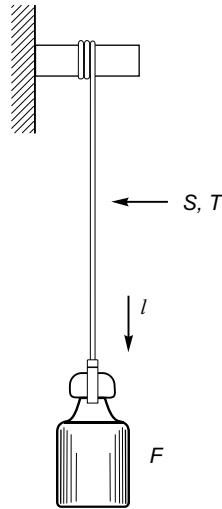


Abb. 3.8: Thermische Effekte beim Dehnen eines Stahldrahts.

= const). Wir finden also tatsächlich die in b) vorausgesagte Beziehung. Stimmt unsere Überlegung, so sollte sich, falls wir zum Beispiel mit einem Föhn wieder Entropie in das Gummiband hineindrücken, das Band, wie in a) behauptet, verkürzen. Auch das finden wir tatsächlich im Versuch bestätigt.

### 3.3.3 Stahldraht

Wenn wir das Gummiband durch einen elastischen Metalldraht ersetzen (Abb. 3.8), ändert sich an unserer Hauptgleichung nichts. Nach wie vor gilt:

$$dE = F \cdot dl + T \cdot dS \quad . \quad (3.78)$$

Während die bisher erörterten Fälle – Gummiband und Gummiball – keine praktische Bedeutung haben und daher für die auftauchenden Koeffizienten auch keine Daten verfügbar sind, ist es im Falle des Drahtes anders. So hängen die Differentialquotienten  $(dl/dF)_T$ ,  $(dl/dT)_F$  und  $(dS/dT)_F$  eng mit der Dehnbarkeit bzw. dem Elastizitätskoeffizienten  $\epsilon$  (Kehrwert des Elastizitätsmoduls, der nicht ein Maß für die Elastizität, sondern für die „Steife“ eines Werkstoffes ist), dem linearen Ausdehnungsbeiwert  $\alpha$  und der spezifischen Wärme  $c_F$  zusammen, für die tabellierte Werte vorhanden sind ( $c_F$  stimmt für  $F = 0$  mit der „gewöhnlichen“ spezifischen Wärme  $c$  im drucklosen Zustand überein und unterscheidet sich auch sonst nur wenig von dieser). Wenn  $l$  die Länge,  $A$  den Querschnitt und  $\rho$  die Dichte des Drahtes bedeuten –  $\rho \cdot l \cdot A$  ist dann die Masse –, gilt:

$$\epsilon = \frac{A}{l} \cdot \left( \frac{dl}{dF} \right)_T \quad , \quad \alpha = \frac{1}{l} \cdot \left( \frac{dl}{dT} \right)_F \quad , \quad c_F = \frac{T}{\rho l A} \cdot \left( \frac{dS}{dT} \right)_F \quad . \quad (3.79)$$

Die Zusatzfaktoren vor den Differentialquotienten haben den Sinn, diese zu Beiwerten zu machen, die durch die Werkstoffeigenschaften bestimmt sind und von der Größe und Gestalt des jeweiligen Körpers unabhängig sind. So ist die Ableitung  $(dl/dT)_F$  der Aus-

gangslänge  $l_0$  des Drahtes proportional – der Längenzuwachs bei einem gewissen Temperaturanstieg ist für einen langen Draht größer als für einen kurzen –, während  $\alpha$  von  $l_0$  nicht beeinflusst wird. Ebenso ist  $c_F$ , die auf die Masseneinheit bezogene Wärmekapazität  $T(dS/dT)_F$  von der Masse unabhängig.

Nun wissen wir, daß sich ein Draht beim Erwärmen ausdehnt. Hier sind also  $S$  und  $l$  anders als beim Gummiband gleichsinnig gekoppelt. Das muß zur Folge haben, daß ein Draht beim Längen Entropie aus der Umgebung aufzunehmen sucht. Wenn wir ihn so schnell dehnen, daß die Entropie es nicht schafft nachzufließen, müßte er sich abkühlen.

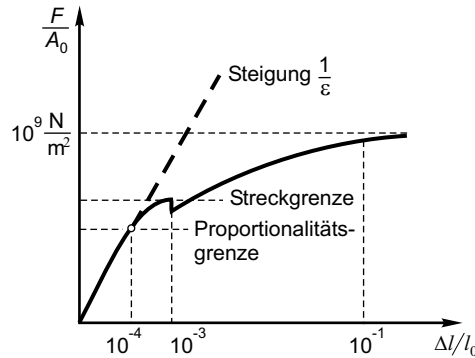


Abb. 3.9: Kraft-Weg-Diagramm für einen Stahldraht.

Wir wollen die Größe des Effektes für einen Stahldraht abschätzen. Für die Temperaturänderung bei festem  $S$  lautet der Ansatz  $dT = (dT/dF)_S \cdot dF$ . Wenn wir im spannungslosen Zustand ( $F = 0$ ) beginnen und unterhalb der Proportionalitätsgrenze (Abb. 3.9) bleiben, können wir statt  $dF$  oder  $\Delta F$  einfach  $F$  schreiben und erhalten dann, indem wir die Ableitungen auf  $F, T$  rückschneiden sowie  $\alpha$  und  $c_F$  einführen:

$$\begin{aligned} \Delta T &= \left( \frac{dT}{dF} \right)_S \cdot F = - \left( \frac{dT}{dS} \right)_F \cdot \left( \frac{dS}{dF} \right)_T \cdot F \\ &= -F \frac{\left( \frac{dl}{dT} \right)_F}{\left( \frac{dS}{dT} \right)_F} = - \frac{F}{A} \frac{\alpha T}{\rho c_F} \end{aligned} \quad (3.80)$$

Selbst bei einer Belastung bis zur Proportionalitätsgrenze, das heißt etwa bis zur halben Zerreißfestigkeit  $F/A = 0.5 \cdot 10^9 \text{ N/m}^2$ , errechnet man mit  $\alpha = 10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $T = 300 \text{ K}$ ,  $\rho = 8000 \text{ kg/m}^3$ ,  $c_F = 500 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$  nur die geringe Temperaturänderung von ungefähr  $-0.4 \text{ K}$ . Mit Hilfe der einfachen, in Abb. 3.10 dargestellten Versuchsanordnung kann man sich überzeugen, daß die Abschätzung stimmt.

Der Draht muß wie das Gummiband adiabatisch ( $S = \text{const}$ ) schwerer dehnbar sein als isotherm ( $T = \text{const}$ ):

$$\left( \frac{dl}{dF} \right)_S < \left( \frac{dl}{dF} \right)_T \quad (3.81)$$

Um die relative Abweichung, bezogen auf  $(dl/dF)_T$ , zu berechnen, schneiden wir auf  $F, T$

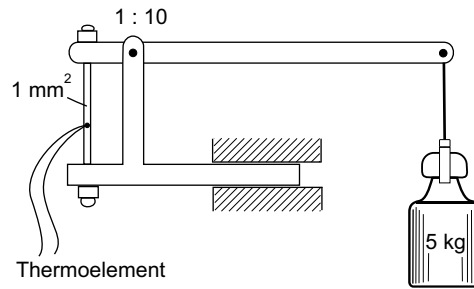


Abb. 3.10: Messung der thermischen Effekte beim Stahldraht.

zurück und setzen  $\epsilon$ ,  $\alpha$  und  $c_F$  ein:

$$\begin{aligned} \frac{\left(\frac{dl}{dF}\right)_T - \left(\frac{dl}{dF}\right)_S}{\left(\frac{dl}{dF}\right)_T} &= -\frac{\left(\frac{dl}{dT}\right)_F \cdot \left(\frac{dT}{dF}\right)_S}{\left(\frac{dl}{dF}\right)_T} = \frac{\left(\frac{dl}{dT}\right)_F \cdot \left(\frac{dT}{dS}\right)_F \cdot \left(\frac{dS}{dF}\right)_T}{\left(\frac{dl}{dF}\right)_T} \\ &= \frac{\left(\frac{dl}{dT}\right)_F^2}{\left(\frac{dl}{dF}\right)_T \cdot \left(\frac{dS}{dT}\right)_F} = \frac{T \alpha^2}{c_F \rho \epsilon} \quad . \end{aligned} \quad (3.82)$$

Es ergibt sich der Betrag von 0.0015, wenn man vom Elastizitätsmodul  $\epsilon^{-1} = 0.2 \cdot 10^{12}$  N/m<sup>2</sup> für Stahl ausgeht und sonst die schon genannten Zahlenwerte einsetzt. Da der durch die thermische Rückwirkung verursachte Unterschied nur gut 1 ‰ beträgt, pflegt man ihn in der Mechanik zu vernachlässigen und spricht von dem Elastizitätsmodul  $\frac{l}{A} \frac{dF}{dl}$  schlechthin, obwohl man, streng genommen, zwischen einem isothermen und einem adiabatischen Modul unterscheiden müßte.

### 3.4 Körper unter allseitigem Druck

Das nächste Beispiel mechanisch-thermischer Kopplung soll ein gleich- oder ungleichförmiger Materiebereich sein, der homogen temperiert ist und unter einem gleichmäßigen, allseitigen Druck steht, zum Beispiel ein Holzwürfel, eine eiserne Hohlkugel oder eine in einem hydraulischen Zylinder eingeschlossene Flüssigkeitsmenge. Da dieser Fall besonders wichtig ist, wollen wir uns mit ihm ausführlicher befassen.

#### 3.4.1 Hauptgleichung und Kopplungsart

Um einen Körper zusammenzupressen, ist mechanische Arbeit notwendig. Diese ist um so höher, je größer der Volumenverlust  $-dV$  und je höher der aufzuwendende Druck  $p$  ist, und zwar gilt

$$dW = -p \cdot dV \quad . \quad (3.83)$$

Die Abb. 3.11 versucht diesen Zusammenhang zu veranschaulichen. Da  $p$  die je Flächeneinheit senkrecht einwirkende Kraft angibt, berechnet sich die Gesamtkraft  $F$  auf ein ebenes Flächenstück  $A$  zu  $F = p \cdot A$  und die verrichtete Arbeit zu

$$dW = F dl = \frac{F}{A} A dl = p(-dV) \quad , \quad (3.84)$$

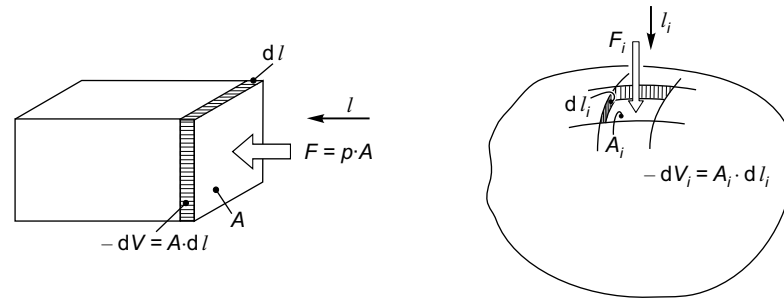


Abb. 3.11: Druck, Kraft und Volumenarbeit beim unregelmäßigen Körper.

wenn die Fläche unter dem äußeren Druck in Richtung  $F \cdot dl$  nachgibt und damit der Rauminhalt um  $A \cdot dl$  sinkt. Falls die Oberfläche gekrümmt ist, kann man sie sich in lauter kleine, nahezu ebene Felder zerlegt denken. Um die Gesamtarbeit zu erhalten, hat man die an jedem Teilstück verrichteten Beträge zusammenzuzählen:

$$dW = \sum F_i dl_i = \sum \frac{F_i}{A_i} A_i dl_i = \sum p(-dV_i) = p(-dV) \quad . \quad (3.85)$$

Entsprechend erhält man die Energie, die infolge etwaiger Entropiezufuhren an verschiedenen Stellen der Oberfläche aufgenommen wird, als Summe aller Teilbeträge

$$dW' = \sum T dS_i = T dS \quad . \quad (3.86)$$

Sowohl die beim Verdichten als auch die beim Aufheizen dem Körper zugeführten mechanischen und thermischen Arbeiten werden gespeichert und können im allgemeinen in der einen oder anderen Form wiedergewonnen werden, wenn man den Körper entspannt oder abkühlt. Das gilt sicher für kompaktes, hitzebeständiges Material in einem großen Druck- und Temperaturbereich, während man zersetzliche, porenhaltige Stoffe vorsichtiger behandeln muß. Durch Angabe des Raum- und Entropieinhaltes,  $V$  und  $S$ , wird der Zustand des Materiebereiches in der Regel bereits völlig bestimmt sein, wenn wir andere Einwirkungen als Druck- und Temperaturänderungen ausschließen. Wir haben dann ein elastisches System vor uns mit der Hauptgleichung

$$dE = (-p)dV + TdS \quad . \quad (3.87)$$

Wenn wir  $V$  und  $S$  als Arbeitskoordinaten wählen, sind  $-p$  und  $T$  die zugehörigen Stärken, denn vereinbarungsgemäß (vgl. Abschn. 3.1.2.) soll eine äußere Kraft ihre zugehörige Koordinate zu vergrößern trachten. Auf alle Fälle ist zu beachten, daß nicht  $p$  und  $V$  einander zugeordnet sind, sondern  $V$  und  $-p$  oder  $-V$  und  $p$ .

Während Volumen und Druck den Verdichtungszustand des Materiebereiches kennzeichnen, bestimmen Entropie und Temperatur den Erwärmungszustand. Beide Erscheinungsbereiche sind, wie wir bereits wissen, miteinander verkettet. Wenn man etwa in einen Körper Entropie hineindrückt, indem man ihn mit einem unter höherer thermischer Spannung stehenden, also heißeren Gegenstand verbindet, dann erhöht er nicht nur seine

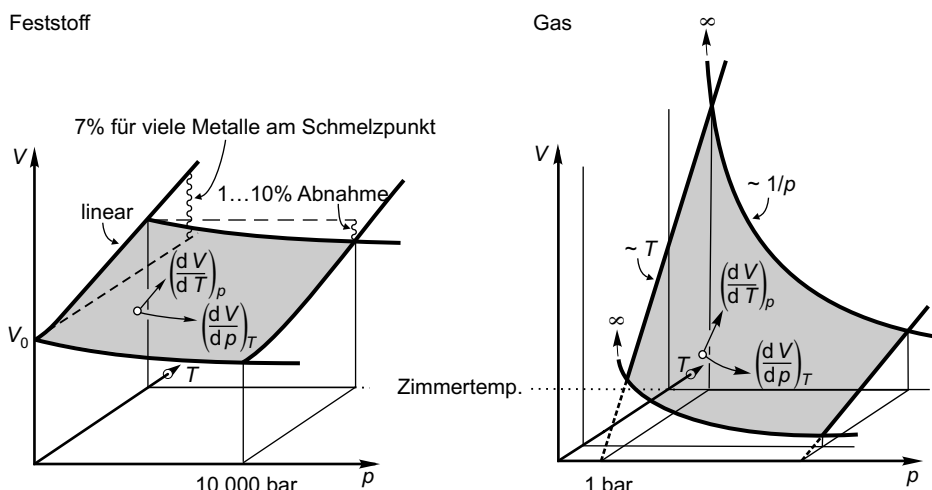


Abb. 3.12: pVT-Diagramm.

Temperatur (Hauptwirkung der Entropiezufuhr), sondern er versucht auch sein Volumen zu vergrößern (Nebenwirkung). Falls man umgekehrt den Körper auf einen kleineren Raum zusammenpreßt, wächst der innere Gegendruck (Hauptwirkung einer Volumenminderung), aber auch zugleich die Wärmespannung  $T$ , wodurch die Entropie wieder zurückgedrängt wird (Nebenwirkung). Die Materie verhält sich hier, wie schon früher bemerkt, ähnlich wie ein Schwamm dem Wasser gegenüber. Sie „quillt“, wenn sie Entropie aufnimmt, und gibt diese beim Zusammenpressen wieder ab.  $V$  und  $S$  sind gleichsinnig gekoppelt. Eine Ausnahme macht Wasser, das sich zwischen 273 und 277 K beim Erwärmen zusammenzieht.

### 3.4.2 Rauminhalt

Da  $p$  und  $T$  gewöhnlich die bei Versuchen leichter einstellbaren Parameter sind, betrachtet man die übrigen Größen in der Regel als Funktionen dieser Veränderlichen. Einen rohen Überblick über den Raumbedarf eines kompakten Materiebereiches in Abhängigkeit von  $p$  und  $T$  gibt Abb. 3.12.

$V$  fällt allgemein mit wachsendem Druck anfangs steiler, später flacher werdend ab. Allerdings sind bei festen Stoffen Tausende von Atmosphären notwendig, um merkliche Volumenabweichungen zu erhalten, während Gase bereits die Hälfte ihres Volumens einbüßen, wenn man den Druck verdoppelt (BOYLE-MARIOTTESches Gesetz:  $V \sim \frac{1}{p}$ ). In  $T$ -Richtung steigt die  $V(p, T)$ -Fläche oft etwa gradlinig an; insbesondere für Gase ist  $V$  der Temperatur proportional (GAY-LUSSACsches Gesetz). Der Volumenzuwachs von 0 K bis zum Schmelzpunkt beträgt bei vielen Metallen etwa 7% (GRÜNEISENSche Regel). Nach tiefen Temperaturen läuft die Fläche mit waagerechter Tangente aus. Gase kondensieren allerdings vorher, ehe der absolute Nullpunkt erreicht wird, so daß man in diesem Falle über den Verlauf von  $V$  nichts aussagen kann.

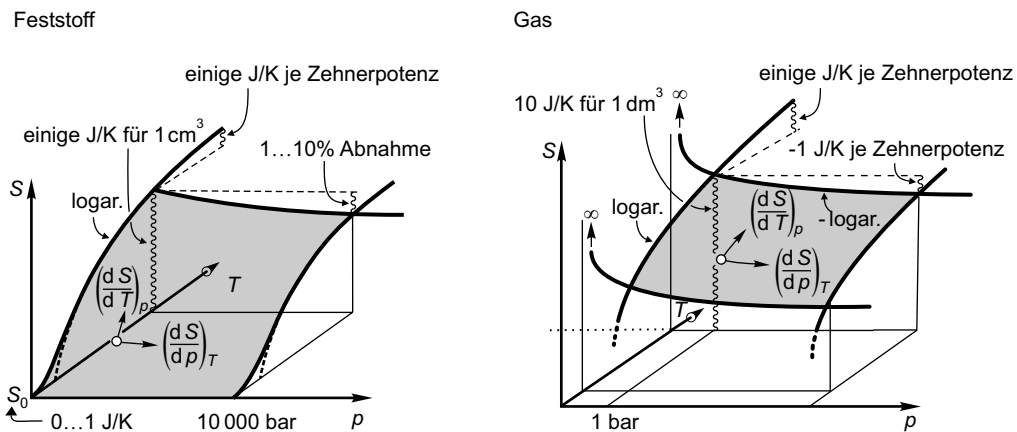


Abb. 3.13: STp-Diagramm.

### 3.4.3 Entropieinhalt

Entropien als Größen von der Art Arbeit/Temperatur ( $W = T \cdot S$ ) werden folgerichtig in der Einheit  $\text{J/K} = \text{Joule/Kelvin}$  angegeben, für die es kein eigenes Kurzzeichen gibt.  $1 \text{ J/K}$  hat eine ganz handfeste und anschauliche Bedeutung. Es ist fast genau diejenige Entropiemenge, die man braucht, um  $1 \text{ cm}^3$  Eis zu schmelzen oder  $1 \text{ cm}^3$  zimmerwarmes Wasser zum Sieden zu erhitzen.

Wenn jetzt gesagt wird, daß feste und flüssige Stoffe unter gewöhnlichen Bedingungen (Zimmertemperatur und normalem Luftdruck) im  $\text{cm}^3$  einige  $\text{J/K}$  an Entropie enthalten, so sollte dies ein durchaus vorstellbarer Wert sein. Unter einem Druck von  $10\,000 \text{ bar}$  verliert ein fester Körper ungefähr  $1 \dots 10\%$  seiner Entropie, wenn man die Temperatur konstant hält. Beim Abkühlen auf  $0 \text{ K}$  sinkt  $S$  im Idealfall auf Null. Praktisch gilt das nur für fehlerfreie Kristalle, die bis hinab zu den Atomkernen streng regelmäßig aufgebaut sind; alle übrigen Stoffe schließen stets gewisse Entropiemengen ein, die bis zu  $1 \text{ J/K}$  im  $\text{cm}^3$  ausmachen können.

Die Abb. 3.13 veranschaulicht die Abhängigkeit des Entropieinhaltes von  $p$  und  $T$ . Die  $S$ -Fläche entspringt bei Feststoffen, wenn wir von den Einschlüssen absehen, mit waagerechter oder fast waagerechter Tangente der  $p$ -Achse und geht dann in einen etwa logarithmisch ansteigenden Hang über. In diesem Bereich nimmt  $S$  um einige  $\text{J/K}$  für  $1 \text{ cm}^3$  Materie zu, wenn die Temperatur um eine Zehnerpotenz steigt. Die Entropieabnahme beim Fortschreiten parallel zur  $p$ -Achse ähnelt dem Volumenschwund mit steigendem Druck. Gase verhalten sich im Grunde nicht viel anders. Allerdings ist die Entropiedichte unter Zimmerbedingungen mit  $10 \text{ J/K}$  im Liter rund tausendmal geringer als in festen und flüssigen Stoffen. Die  $S(p, T)$ -Fläche läßt sich wegen der unvermeidlichen Kondensation nicht bis  $T = 0$  durchzeichnen, noch können wir sie bis  $p = 0$  verlängern, weil dort  $S \rightarrow \infty$  strebt. Die Zunahme ist jedoch sehr schwach, nur rund  $1 \text{ J/K}$  bei einer Druckminderung um eine Zehnerpotenz, wenn man von  $1 \text{ dm}^3$  Gas unter Normalbedingungen ausgeht. Der Anstieg in  $T$ -Richtung ist ebenfalls logarithmisch, aber steiler, nämlich einige  $\text{J/K}$  je

Zehnerpotenz.

Da ein absolut kalter Körper keine oder keine abgebbare Entropie enthält, kann der Wert von  $S$  dort durch andere Größen nicht beeinflusst werden; sämtliche Ableitungen von  $S$  bei festem  $T$  müssen Null sein. Wegen der Kopplungssymmetrie verschwinden damit auch die (nicht adiabatischen) Temperaturkoeffizienten  $(dh/dT)_{S'}$  aller nichtthermischen Hauptgrößen  $h$ . Denn ist  $h'$  die  $h$  zugeordnete Größe, dann erhält man durch Stürzen

$$\left| \left( \frac{dh}{dT} \right)_{S' \dots} \right| = \left| \left( \frac{dS}{dh'} \right)_{T \dots} \right| = 0 \quad . \quad (3.88)$$

Da  $S$  im ersten Ausdruck nicht enthalten sein sollte, ist  $T$  dort ungepaart und erscheint daher im Index des zweiten Differentialquotienten. In unserem im Augenblick betrachteten System gilt zum Beispiel für die thermische Ausdehnung, wie es auch auf der Abb. 3.12 am waagerechten Verlauf erkennbar ist:

$$\left( \frac{dV}{dT} \right)_p = - \left( \frac{dS}{dp} \right)_T = 0 \quad . \quad (3.89)$$

Da auch umgekehrt die Temperatur auf Null festliegt, wenn, von den Einschlüssen abgesehen, alle Entropie abgegeben ist, müssen unter diesen Umständen auch alle Ableitungen  $(dh/dS)_{T'}$  verschwinden, wie man durch Stürzen sofort zeigen kann. Kurz gesagt, am absoluten Nullpunkt verschwindet die Kopplung zwischen den thermischen und den übrigen Erscheinungen.

### 3.4.4 Kompressibilität, Ausdehnungsbeiwert, spezifische Wärme•

Sind Entropie und Volumen an einer Stelle  $p$ ,  $T$  gegeben, so kann man näherungsweise auch die Werte in der Nachbarschaft dieses Punktes berechnen, sofern man dort die Steigungen der Flächen in Richtung der  $p$ - und  $T$ -Achse  $(dV/dp)_T$ ,  $(dV/dT)_p$  sowie  $(dS/dp)_T$  und  $(dS/dT)_p$  kennt. Der erste Koeffizient mißt die Zusammendrückbarkeit des Materiebereiches, der zweite die thermische Ausdehnung, der dritte den Entropieverlust bei Druckerhöhung und der vierte ist seine Entropiekapazität  $C'_p$ , die wir auch kurz mit  $C'$  bezeichnen wollen. Für stofflich einheitliche Körper kann man die nötigen Daten oft dem Schrifttum entnehmen.

Dort findet man meist nicht unmittelbar die gesuchten Maße, sondern davon abgeleitete Beiwerte, die so gewählt sind, daß sie nicht mehr von den Abmessungen des Körpers abhängen wie die Kompressibilität  $\chi$ , der räumliche Ausdehnungsbeiwert  $\gamma$ , die spezifische Wärme•  $c$ , die wir eigentlich „spezifische thermische Arbeitskapazität“ nennen müßten, der Spannungskoeffizient  $\beta$  usw.:

$$\chi = - \frac{1}{V} \left( \frac{dV}{dp} \right)_T, \quad \gamma = \frac{1}{V} \left( \frac{dV}{dT} \right)_p, \quad c = \frac{T}{\rho V} \left( \frac{dS}{dT} \right)_p, \quad \beta = \frac{1}{p} \left( \frac{dp}{dT} \right)_V \quad \dots \quad (3.90)$$

( $\rho$  = Dichte). Leider verfährt man hierbei nicht einheitlich, indem man die beobachteten Änderungen unterschiedlich auf das augenblickliche  $V$ , auf einen im Einzelfall jeweils festzulegenden anfänglichen Rauminhalt  $V_0$  (so meist bei  $\gamma$ ), auf die Masse  $\rho V$  oder auf

andere Körpereigenschaften bezieht. Folgerichtig wäre, in Verbindung mit  $\chi$  und  $\gamma$  statt  $c$  die auf die Raumeinheit bezogene Entropiekapazität  $V^{-1}(dS/dT)_p$  nennen wir sie hier „ $e$ “, zu verwenden und bei  $\beta$  den Vorfaktor  $p^{-1}$  zu streichen, wie es auch gelegentlich geschieht, weil  $(dp/dT)_V$  bereits von der Körpergröße unabhängig ist. Wenn wir in der Definitionsgleichung von  $\gamma$  die Ableitung stürzen, wobei zu beachten ist, daß  $-p$  zu  $V$  gehört, dann entsteht

$$\gamma = -\frac{1}{V} \left( \frac{dS}{dp} \right)_T . \quad (3.91)$$

Das bedeutet, daß  $\gamma$  nicht nur die relative Volumenzunahme eines Körpers beim Erwärmen beschreibt, sondern zugleich die beim Zusammenpressen je Volumeneinheit abgegebene Entropiemenge.

Die drei aufgezählten Beiwerte  $\chi$ ,  $\gamma$ ,  $c$  genügen bereits, um alle sonst möglichen, aus den Hauptgrößen gebildeten ersten Ableitungen oder daraus zusammengesetzten Koeffizienten zu berechnen. Wenn wir zum Beispiel  $\beta$  auf  $p$ ,  $T$  rückschneiden, erhalten wir

$$\beta = \frac{1}{p} \left( \frac{dp}{dT} \right)_V = -\frac{1}{p} \frac{\left( \frac{dV}{dT} \right)_p}{\left( \frac{dV}{dp} \right)_T} = \frac{\gamma}{p\chi} . \quad (3.92)$$

Die spezifische Wärme<sup>•</sup> bei festem Rauminhalt  $c_V = T\rho^{-1}V^{-1} \cdot (dS/dT)_V$  muß kleiner sein, als die gewöhnliche, bei festem Druck  $c_p = c$ , da die Entropieaufnahme erschwert wird, falls man die damit gekoppelte Volumenänderung, sei sie positiv oder negativ, behindert. Um den Unterschied bezogen auf  $c$  zu berechnen, den wir hier als relatives Maß für die Stärke der mechanischen Rückwirkung auf das thermische Verhalten ansehen können, schneiden wir  $(c - c_V)/c$  auf  $p$ ,  $T$  zurück, wobei wir ausnahmsweise die Ableitungen nicht stürzen wollen:

$$\begin{aligned} \frac{c - c_V}{c} &= \frac{(dS/dT)_p - (dS/dT)_V}{(dS/dT)_p} = \frac{-(dS/dp)_T \cdot (dp/dT)_V}{(dS/dT)_p} \\ &= \frac{-(dS/dp)_T \cdot (dV/dT)_p}{-(dV/dp)_T \cdot (dS/dT)_p} = \frac{T\gamma^2}{c\rho\chi} . \end{aligned} \quad (3.93)$$

Zum selben Ausdruck gelangt man, wenn man die Zusammendrückbarkeit des Körpers mit und ohne Entropieaustausch, beschrieben durch die gewöhnliche, isotherme und die adiabatische Kompressibilität,  $\chi_T = \chi$  und  $\chi_S = -V^{-1}(dV/dT)_S$ , in entsprechender Weise vergleicht, also umgekehrt wie oben die thermische Rückwirkung auf die mechanischen Eigenschaften bestimmt:

$$\frac{c - c_V}{c} = \frac{\chi - \chi_S}{\chi} = \frac{\gamma^2}{\chi e} \leq 1 . \quad (3.94)$$

Wir haben hier statt  $c$  die zu  $\chi$  und  $\gamma$  besser passende Entropiekapazitätsdichte „ $e$ “ eingesetzt, um die Endformel etwas zu vereinfachen. Das Ergebnis gilt natürlich nicht nur für  $c$  und  $\chi$ , sondern auch für die Stammgrößen selbst, die Entropiekapazitäten  $(dS/dT)_x$  und die „Zusammendrückbarkeiten“  $-(dV/dp)_x$ . Da kein Hauptmaß negativ werden darf, wenn das Verhalten stabil bleiben soll, kann  $\gamma^2/(e \cdot \chi)$  nicht über 1 steigen. Aus der vorletzten

Gleichung können wir übrigens ablesen, daß sich die relative Stärke der Rückwirkung zahlenmäßig durch das Verhältnis „verwandter“ (mit denselben unabhängigen Veränderlichen gebildeter) Neben- und Hauptmaße kennzeichnen läßt, was ganz allgemein gilt.

Für feste Körper beträgt  $\chi$  unter Zimmerbedingungen rund  $10^{-5} \dots 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$ ,  $\gamma$  etwa  $10^{-4} \dots 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , und  $e$  liegt wie auch bei Flüssigkeiten recht dicht bei  $10^{-2} \text{ (J/K)/K je cm}^3 \text{ Materie}$ .

### 3.5 Andere Systeme

In der gleichen Art und Weise, die wir bis jetzt erfolgreich haben anwenden können, lassen sich qualitativ und quantitativ auch völlig andere Systeme und Vorgänge beschreiben, etwa der magnetokalorische Effekt, ein piezoelektrischer Kristall, die Querdehnung eines Stabes beim Stauchen, die Biegung eines erwärmten Bimetallstreifens, die Pyroelektrizität usw. Diese Liste umfaßt offenbar auch Beispiele, die mit der Wärmelehre nichts zu tun haben. Das ist verständlich; voraussetzen müssen wir ja nur, um unser Denkmodell anwenden zu können, daß es sich dabei um elastische Systeme handelt, was für die im folgenden betrachteten zutrifft, auch wenn es nicht in jedem Fall begründet werden wird. Da die Denk- und Rechenweise immer die gleiche ist, genügt es sicher, wenn wir uns mit den Ansätzen und einigen Beispielrechnungen begnügen.

#### 3.5.1 Galvanische Kette

In einem Akkumulator (Abb. 3.14) wird beim Aufladen elektrische Arbeit gespeichert. Sie beträgt, wenn die Ladung  $dQ$  gegen die Klemmenspannung  $U$  durchgesetzt wird,

$$dW = U \cdot dQ \quad (3.95)$$

und ist bei einiger Vorsicht ohne wesentliche Verluste wiedergewinnbar. Daneben kann aber auch thermische Arbeit  $dW' = T \cdot dS$  aufgenommen und wieder abgegeben werden, wenn man die Zelle gleichzeitig erwärmt oder abkühlt, so daß die Energie dabei insgesamt um

$$dE = U dQ + T dS \quad (3.96)$$

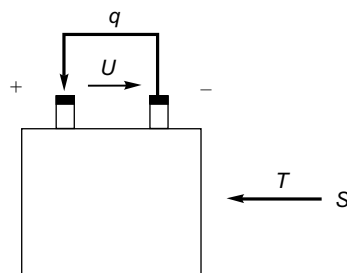


Abb. 3.14: Ladungs- und Entropiefluss im Akkumulator.

anwächst. Da  $U$  in der Regel temperaturabhängig ist, beeinflussen offenbar Lade- und Erwärmungszustand einander, so daß wir  $Q$  und  $S$  als gekoppelt ansehen können. Es läßt sich nun sofort voraussehen, daß die Gegenspannung an den Klemmen einer verlustlos arbeitenden Zelle, die sich beim Laden erwärmt, also Entropie an die Umgebung abzugeben sucht (gegenseitige Kopplung von  $Q$  und  $S$ ) steigen wird, wenn man die Entropieabfuhr und damit mittelbar die Aufladung durch Steigerung der Außentemperaaur erschwert. Quantitativ erhalten wir für den Temperaturkoeffizienten  $\beta$  durch Stürzen:

$$\beta = \left( \frac{dU}{dT} \right)_Q = - \left( \frac{dS}{dQ} \right)_T . \quad (3.97)$$

Bei einem Bleisammler hat  $\beta$  den im Vergleich zur Zellenspannung von 2 V kleinen Wert von 0.2 mV/K, was bei konstanter Temperatur einer Entropieabgabe von  $2 \cdot 10^{-4}$  (J/K)/C entspricht. Ein Akkumulator zum Beispiel mit einer Ladekapazität von 50 A·h = 180 000 C (Starterbatterie) muß hiernach während des ganzen Ladevorganges seinen Entropieinhalt um rund 35 J/K vermindern, eine Menge, die ausreicht, um 35 cm<sup>3</sup> Eis zu schmelzen.

### 3.5.2 Piezo- und Pyroelektrizität

Wenn man einen piezoelektrischen Körper, etwa einen Quarz- oder Turmalinkristall, staucht oder dehnt, dann laden sich gewisse Flächen auf. Diese mechanisch-elektrische Kopplung kann vielseitig genutzt werden. Betrachten wir zum Beispiel einen Kondensator mit geeignet gerichtetem, piezoelektrischen Dielektrikum, so beobachten wir beim Stauchen durch eine Kraft  $F$  an den Klemmen eine Spannung oder, falls diese kurzgeschlossen sind, einen Stromstoß  $Q$ . Verschiebt man durch eine von außen angelegte Spannung  $U$  zusätzlich Ladungen von einer Platte zur anderen und vergrößert so  $Q$ , dann versucht sich der Plattenabstand  $l$  weiter zu verringern. Beim Entlasten und „Entspannen“ fließen die Ladungen wieder vollständig zurück. Mit Hilfe einer Wechselspannung kann man den Körper zu periodischen Längenänderungen anregen. Man gebraucht solche elektrisch erregten Schwinger unter anderem, um Ultraschall zu erzeugen oder Uhren zu steuern (Quarzuhr).

Um die Hauptgleichung aufzustellen, beachten wir, daß neben elektrischer und mechanischer Arbeit auch thermische verrichtet werden kann (Abb. 3.15):

$$dE = U dQ + (-F) dl + T dS . \quad (3.98)$$

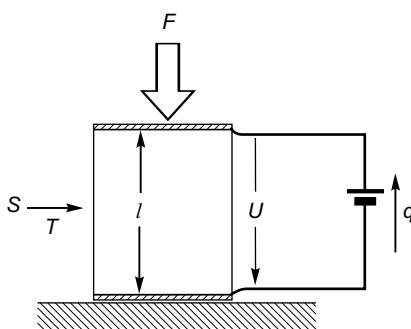


Abb. 3.15: Piezoelektrischer Kristall.

Auch  $Q$  und  $S$  können gekoppelt sein. Je nach dem Kopplungssinn läßt sich dann der Kondensator beim Erwärmen in der einen oder anderen Richtung auf (Pyroelektrizität).

Als Zahlenbeispiel wählen wir einen  $1 \text{ cm}^3$  großen Würfel aus gesintertem  $\text{BaTiO}_3$ , das nach Polarisieren im elektrischen Feld bei höherer Temperatur piezoelektrisch wird. Die „Kondensatorplatten“ stellt man her, indem man zwei gegenüberliegende, senkrecht zur Polarisierungsrichtung liegende Flächen metallisiert. Da das System „dreistellig“ ist,  $n = 3$ , benötigen wir zur vollständigen Beschreibung  $\frac{1}{2}(n+1)n = 6$  voneinander unabhängige Beiwerte. Neben Elastizitätsmodul ( $10^{11} \text{ N/m}^2$ ), Ausdehnungsbeiwert ( $10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ) und Entropiekapazitätsdichte ( $10^4 \text{ J K}^{-2} \text{ m}^{-3}$ ) könnte man die elektrische Kapazität sowie die piezo- und pyroelektrische Ladungskonstante wählen:

$$\left(\frac{dQ}{dU}\right)_{FT} = 10^{-10} \frac{\text{C}}{\text{V}}; \quad \left(\frac{dQ}{dF}\right)_{UT} = 10^{-10} \frac{\text{C}}{\text{N}}; \quad \left(\frac{dQ}{dT}\right)_{UF} = 10^{-9} \frac{\text{C}}{\text{K}}. \quad (3.99)$$

Drücken wir nun die Probe von den metallisierten Enden her mit einer Zange langsam aber kräftig zusammen ( $F = 1000 \text{ N}$ ), so daß die Entropie Zeit hat abzufließen ( $T = \text{const}$ ), dann entsteht zwischen den offenen Elektroden ( $Q = 0$ ) eine Spannung von

$$U = F \left(\frac{dU}{dF}\right)_{QT} = -F \frac{\left(\frac{dQ}{dF}\right)_{UT}}{\left(\frac{dQ}{dU}\right)_{FT}} = -1000 \text{ V}, \quad (3.100)$$

die ausreicht, um einen Funken von  $1/2 \text{ mm}$  Länge zu erzeugen. Eine ähnlich hohe Spannung sollten wir statt durch Druck durch starkes Erwärmen ( $\Delta T = 100 \text{ K}$ ) erreichen können:

$$U = \Delta T \left(\frac{dU}{dT}\right)_{QF} = -\Delta T \frac{\left(\frac{dQ}{dT}\right)_{UF}}{\left(\frac{dQ}{dU}\right)_{FT}} = -1000 \text{ V}. \quad (3.101)$$

Legt man umgekehrt an die Elektroden bei festem  $l$  und  $S$   $-1000 \text{ V}$ , dann ergibt eine entsprechende Rechnung, daß sich die Probe mit  $100 \text{ N}$  auszudehnen sucht, sich aber nur um  $1.1 \cdot 10^{-3} \text{ K}$  erwärmt.

### 3.5.3 Magnetokalorischer Effekt

Wenn man ein Stück Eisen in einem konstanten äußeren Magnetfeld aufheizt, dann nimmt sein durch das Feld erregtes magnetisches Moment  $M$  ab, um bei rund  $1040 \text{ K}$  ( $770^\circ \text{ C}$ ) fast völlig zu verschwinden. Hier sind offenbar  $S$  und  $M$  gekoppelt. Tatsächlich kann ein magnetisierbarer Körper als elastisches System aufgefaßt werden, sofern keine nennenswerte Hysterese auftritt. In dem einfachen Fall eines gleichförmig parallel zu einem äußeren, homogenen Feld  $H$  magnetisierten Bereiches lautet die Hauptgleichung

$$dE = (-p)dV + HdM + TdS. \quad (3.102)$$

Um zu zeigen, daß beim Magnetisieren wirklich die Arbeit  $H \cdot dM$  aufzubringen ist, betrachten wir eine schlanke, materiegelüllte, widerstandlose Spule mit  $n$  Windungen,

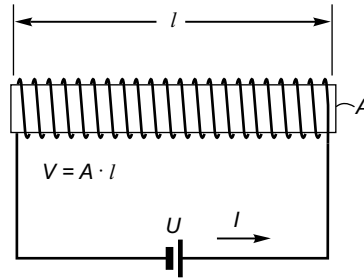


Abb. 3.16: Magnetisierungs-Experiment.

dem Querschnitt  $A$  und der Länge  $l$ , die von einem Strom  $I$  durchflossen wird (Abb. 3.16). Dann erregt das ungefähr homogene Feld im Innern der Spule mit der Stärke  $H = (n \cdot I)/l$  je Volumeneinheit ein magnetisches Moment  $J$  und eine Flußdichte  $B = \mu_0 H + J$ . Das gesamte Moment  $M$  des Körpers beträgt folglich  $M = V \cdot J$  und der die  $n$  Windungen durchsetzende magnetische Fluß  $\phi$  daher

$$\phi = nAB = \frac{n}{l}(V\mu_0 H + M) \quad . \quad (3.103)$$

Eine Flußänderung  $d\phi$  ruft an den Spulenden einen Spannungstoß  $d\phi = U \cdot dt$  hervor ( $t = \text{Zeit}$ ), gegen den die Stromquelle die Arbeit

$$dW = IU dt = \frac{nI}{l}(V\mu_0 dH + dM) = V\mu_0 H dH + H dM \quad (3.104)$$

verrichten muß. Da  $V\mu_0 H \cdot dH$  ein Energiebetrag ist, der auch für die materiefreie Spule aufzuwenden ist ( $M = 0$ ) und zum Aufbau ihres Feldes dient, stellt nur das zweite Glied  $H \cdot dM$  die gesuchte Magnetisierungsarbeit des Körpers dar. Sie ist ohne Verluste wiedergewinnbar, solange  $M$  der steigenden oder fallenden Feldstärke genau folgt und nicht wie im Fall von Hysterese nachschleppt.

Für einen paramagnetischen, kondensierten Stoff läßt sich oberhalb der CURIE-Temperatur  $T_c$  die (Volumen-)Suszeptibilität  $\chi$  und damit mittelbar auch  $M = V \cdot J = V \cdot \mu_0 \chi H$  oft durch das CURIE-WEISSsche Gesetz beschreiben ( $C = \text{CURIEsche Konstante}$ ):

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \quad (3.105)$$

sofern die magnetische Polarisation  $J$  klein gegen den Sättigungswert  $J_\infty$  (Größenordnung  $1 \text{ Wb/m}^2$ ) bleibt, der bei sehr hohen Feldstärken erreicht wird. Da  $M$  hiernach mit zunehmender Temperatur sinkt, das heißt, magnetisches Moment und Entropie gegengekoppelt sind, muß ein Zuwachs von  $M$  die Größe  $S$  zu verkleinern suchen. Ein solcher Körper wird also beim Einschalten des Feldes einen Teil seiner Entropie herausdrängen (magnetokalorischer Effekt). Entmagnetisiert man daraufhin adiabatisch, muß die Temperatur fallen, da der Körper jetzt weniger Entropie enthält als vorher. Nach diesem Verfahren lassen sich nach Vorkühlung mit flüssigem Helium tiefste Temperaturen erreichen ( $10^{-3} \text{ K}$  und darunter), die auf andere Weise nicht zugänglich sind.

Wir wollen den Effekt für ein paramagnetisches Salz (zum Beispiel  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) im Felde eines kräftigen Elektromagneten abschätzen:

$\chi_{300\text{K}} \approx 10^{-3}$ ,  $T_c \approx 0$  K,  $H \approx 10^6$  A/m. Dann ist mit  $M = V \cdot \mu_0 \cdot H \cdot C/T$ , wobei  $C = T_\chi \approx 0.3$  K beträgt:

$$\left(\frac{dS}{dH}\right)_{Tp} = \left(\frac{dM}{dT}\right)_{Hp} = -V\mu_0 H \frac{C}{T^2} \quad (3.106)$$

Die insgesamt bei festem  $p$  und  $T$  während des Feldanstieges von 0 bis  $H$  „aufgenommene“ Entropiemenge müssen wir durch Integration ermitteln, weil  $(dS/dH)_{pT}$  auch nicht näherungsweise als konstant angesehen werden kann:

$$\Delta S = \int_0^H \left(\frac{dS}{dH}\right)_{Tp} dH = -V\mu_0 \frac{H^2}{2} \frac{C}{T^2} = -2 \cdot 10^{-6} \text{ J/K} \quad (3.107)$$

Der Zahlenwert gilt für einen  $1 \text{ cm}^3$  großen, zimmerwarmen Salzklotz und entspricht bei einer Entropiekapazität von  $1/100$  (J/K)/K nach dem adiabatischen Entmagnetisieren dem winzigen Temperaturabfall um  $2 \cdot 10^{-4}$  K. Man erkennt aber aus der obigen Formel sofort, daß dieses Abkühlverfahren wegen  $\Delta S \sim 1/T^2$  bei niedrigen Temperaturen erheblich wirksamer wird, solange jedenfalls das CURIESche Gesetz gilt.

### 3.5.4 Bimetall

Ein Bimetallstreifen (Abb. 3.17) krümmt sich beim Aufheizen. Biegung und Entropieaufnahme sind gleichsinnig gekoppelt. Wenn man den Streifen zurückbiegt, muß er demnach Entropie abgeben, oder seine mittlere Temperatur muß steigen. Wenn  $F$  die am Streifenende quer angreifende Kraft,  $l$  die Auslenkung in Richtung der Kraft ist, dann heißt die Hauptgleichung:

$$dE = Fdl + TdS \quad (3.108)$$

Für einen aus Invar (Eisenlegierung mit 36% Ni) einerseits und Nickel oder Messing andererseits gefertigten, 100 mm langen, 10 mm breiten und 1 mm dicken Streifen gelten etwa folgende Zahlen:

$$\left(\frac{dl}{dF}\right)_T = \text{einige} \frac{\text{mm}}{\text{N}} ; \quad \left(\frac{dl}{dT}\right)_F = 10^{-1} \frac{\text{mm}}{\text{K}} ; \quad \left(\frac{dS}{dT}\right)_F = 10^{-2} \frac{\text{J/K}}{\text{K}} \quad (3.109)$$

Um zu berechnen, wie stark sich das Blech während des Rückbiegens im Mittel erwärmt, gehen wir von dem Beiwert  $(dT/dl)_S$  aus, schneiden auf  $F, T$  zurück und setzen die

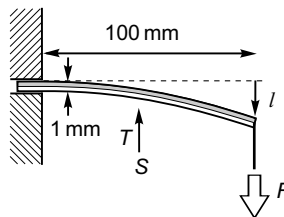


Abb. 3.17: Arbeitender Bimetallstreifen.

Zahlenwerte ein:

$$\begin{aligned} \left(\frac{dT}{dl}\right)_S &= \frac{1}{\left(\frac{dl}{dT}\right)_S} = \frac{1}{\left(\frac{dl}{dT}\right)_F + \left(\frac{dl}{dF}\right)_T \cdot \left(\frac{dF}{dT}\right)_S} \\ &= \frac{\left(\frac{dl}{dT}\right)_F}{\left(\frac{dl}{dT}\right)_F^2 - \left(\frac{dl}{dF}\right)_T \cdot \left(\frac{dS}{dT}\right)_F} = \text{einige} \frac{\text{K}}{\text{m}} . \end{aligned} \quad (3.110)$$

Während wir einerseits den Streifen um 100 K aufheizen müssen, um ohne Kraft einen Ausschlag von 10 mm zu erhalten, verursacht die adiabatische Rückbewegung um dasselbe Stück ( $\Delta l = -10$  mm) nur einen Temperaturanstieg  $\Delta T = (dT/dl)_S \cdot \Delta l$  von einigen hundertstel Grad.

### 3.6 Die herkömmlichen Begriffe

Neben den bisher von uns benutzten Größen werden in der Wärmelehre häufig verschiedene weitere Begriffe verwendet wie innere Energie, Enthalpie, Nutzarbeit, freie Energie usw. mit dem Zweck, Rechnungen und Aussagen zu erleichtern. Die Ursache für deren Einführung ist jedoch darin zu sehen, daß man infolge der geschichtlichen Entwicklung die an einem Körper verrichtete thermische Arbeit als Maß für das auffaßte, was man sich in der Anschauung unter der zugeführten Wärme vorstellte. Wärme wurde somit der Name für eine spezielle Übertragungs- und – unter gewissen Umständen – auch Daseinsform der Energie; ihr stellte man andere „Energieformen“ gegenüber. Da man die Entropie nicht anschaulich deuten konnte und sie nur als abstrakte, aus der thermischen Arbeit abgeleitete Hilfsgröße empfand, bevorzugte man verständlicher Weise Rechenwege, in denen dieser Begriff nicht vorkam, oder drückte in den Endergebnissen, soweit es ging, die Entropie nachträglich wieder durch energetische Größen aus. Es schien daher der kürzeste und vernünftigste Weg zu sein, die gesuchten Beziehungen möglichst unmittelbar über eine Energiebetrachtung zu gewinnen. Auf dieses Ziel hin ist das herkömmliche Rüstzeug der Thermodynamik zugeschnitten, die damit mehr als Gepräge einer Energie- als einer Wärmelehre erhält.

In unserer Darstellung, in der Entropie als eine Größe mit mehr oder weniger bekannten und überschaubaren Eigenschaften auftritt, können wir ohne Einbußen auf viele dieser Hilfsmittel verzichten. Wegen der weiten Verbreitung der energetischen Denkweise ist jedoch die Kenntnis der wichtigsten Begriffe unumgänglich. Sie sollen im folgenden von unserem bisherigen Standpunkt aus erläutert werden.

#### 3.6.1 Formen der Energie

Wenn wir einen Körper von einem Zustand I in einen anderen II bringen – als konkretes Beispiel denken wir etwa an einen gedehnten Draht, ein Gas in einem Arbeitszylinder, einen Piezokristall –, dann ist die insgesamt dabei aufzuwendende Arbeit  $W$  gegeben durch den Unterschied des Energieinhaltes  $E$  in beiden Zuständen:

$$W = E_{II} - E_I . \quad (3.111)$$

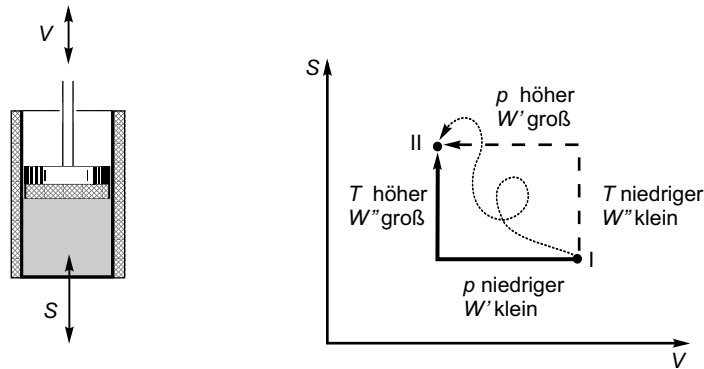


Abb. 3.18: SV-Diagramm.

In welcher Form aber die Energie zufließt, welcher Anteil also etwa als mechanische und welcher als thermische Arbeit verrichtet wird, hängt im allgemeinen davon ab, über welche Zwischenstufen der Körper von I nach II gelangt. In dem in Abb. 3.18 gezeigten Beispiel läßt sich das Gas beim Übergang von I nach II längs der ausgezogenen Linie leicht verdichten und schwer aufheizen, das heißt, der Aufwand an mechanischer Arbeit  $W'$  ist klein, der an thermischer  $W''$  groß, genau umgekehrt als längs des gestrichelt gezeichneten Weges. Läßt man beliebige Wege zu (vgl. z.B. die gepunktete Linie), dann kann das Verhältnis der beiden Energieanteile jeden willkürlich vorgegebenen Wert erreichen. Man kann demnach nicht einfach davon sprechen, ein Körper enthalte im Zustand II zum Beispiel einen bestimmten Betrag an thermischer Arbeit mehr als im Zustand I.

Die Gesamtenergie läßt sich also nicht ohne weiteres in einzelne Anteile an mechanischer, thermischer, elektrischer Energie usw. zerlegen. Sie stellt vielmehr einen gemeinsamen Vorrat dar, aus dem durchaus in der einen Form ständig etwas abfließen kann, was in einer anderen zufließt. Man spricht in solch einem Falle davon, daß Energie von einer (Übertragungs-)Form in die andere „umgewandelt“ werde. Durchläuft zum Beispiel unser Gas wiederholt einen „Kreisprozeß“, indem es längs des ausgezogenen Weges nach II gelangt und über den gestrichelten nach I zurückkehrt, dann wird bei jedem Durchgang insgesamt thermische Arbeit aufgenommen ( $\sum W'' > 0$ ) und dafür mechanische abgegeben ( $\sum W' < 0$ ). Energieumwandlungen dieser Art hat zuerst S. CARNOT 1824 an umkehrbaren Kreisprozessen untersucht, wo Wärme von einem Körper nur bei konstanter höherer Temperatur aufgenommen und konstanter tiefer Temperatur abgegeben wird oder umgekehrt. Solche „CARNOTSchen Kreisprozesse“ wurden früher häufig herangezogen, um thermodynamische Beziehungen abzuleiten.

Ist allerdings bei einem System eine Arbeitskoordinate  $x$  nicht merklich mit den anderen gekoppelt oder überhaupt nur eine Koordinate vorhanden, so daß die zugehörige Kraft  $y$  nur von  $x$  allein abhängt, dann hat die zugeordnete Arbeit  $W^* = \int_I^{II} y(x) dx$  einen wohlbestimmten Wert. In einem solchen Falle kann man tatsächlich davon reden, wenn man es will, daß das System die in der Form  $W^*$  aufgenommene Energie auch wirklich in dieser Form enthalte, und man kann einen selbständigen Arbeitsvorrat  $E^*$  erklären, so

daß

$$W^* = E_{II}^* - E_I^* \quad (3.112)$$

wird. Diese Möglichkeit wird gern genutzt und ist die Ursache dafür, daß wir überhaupt von verschiedenen Daseins- und nicht nur Übertragungsformen der Energie sprechen können. Bei einem Körper zum Beispiel, dessen Masse wir als konstant ansehen, ist die Hubarbeit im Schwerfeld allein durch die erreichte Höhenlage und die Beschleunigungsarbeit allein durch den erlangten Impuls bestimmt, unabhängig davon, ob der Körper noch durch Erwärmung oder Verformung zusätzlich Energie aufgenommen hat oder nicht. Dementsprechend kann man in der Mechanik Lage- und Bewegungsenergie beide gesondert betrachten, ohne die übrigen Anteile zu berücksichtigen.

Unter der „inneren Energie“  $U$  eines Körpers oder Systems versteht man nun denjenigen, oft nicht weiter zerlegbaren Rest der Gesamtenergie  $E$ , der nach Abzug der kinetischen und der potentiellen Energie in äußeren Feldern, die das System als Ganzes hat, übrig bleibt:

$$E = U + E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} \quad (3.113)$$

$U$  beschreibt den gemeinsamen Vorrat an Verformungs-, Erwärmungs-, Elektrisierungs-, Magnetisierungs-, Oberflächenarbeit usw. und stellt im Gegensatz zu den übrigen Gliedern von  $E$  gewissermaßen die an das Gefüge der Materie bzw. an die innere Struktur oder Bewegung des Systems gebundene Energie dar. In der Thermodynamik interessiert hauptsächlich dieser Energieanteil. Entsprechend leitet man weitere Begriffe meist von  $U$  statt von  $E$  ab.

### 3.6.2 Wärme und Arbeit, 1. Hauptsatz

Auch für die thermische Arbeit, die im herkömmlichen Sprachgebrauch Wärme<sup>•</sup> heißt und mit dem eigenen Symbol  $Q$  bezeichnet wird, läßt sich ein selbständiger Vorrat erklären, sofern in einem System die Kopplung der Entropie mit anderen Arbeitkoordinaten in der Energiebilanz vernachlässigbar ist. Gilt das für alle Teile ( $i = 1, 2, 3, \dots$ ) eines Materiebereiches (Abb. 3.19) wie grob in flüssigen und festen Körpern unter gewöhnlichen Bedingungen, dann kann man jedem dieser Teile einen gewissen Arbeitsvorrat bzw. Wärmehalt<sup>•</sup>  $Q_i$  zuschreiben. In Abb. 45 ist die Größe der  $Q_i$  durch die Zahl der Schraffen angedeutet. Nimmt  $Q_i$  in einem Teil ab und dafür einem anderen zu, dann läßt sich dieser Vorgang in die Worte kleiden, daß thermische Arbeit bzw. Wärme<sup>•</sup> von der einen Stelle zur anderen übergegangen oder „geflossen“ sei. Wenn der Körper nach außen thermisch isoliert ist, kann der gesamte Wärmehalt<sup>•</sup>  $\sum Q_i$  nicht abnehmen, er kann jedoch etwa mit einer eingebauten elektrischen Heizung vergrößert werden. Die Wärme läßt sich hier somit als eine über den Bereich verteilte, erzeugbare, aber unzerstörbare Menge ansehen. Da überdies ein bestimmtes Teilstück um so heißer erscheint, je mehr Wärme es „enthält“, hat die thermische Arbeit unter diesen Umständen tatsächlich die Eigenschaften, die wir am Anfang unserer Darstellung aufgrund der Anschauung der Wärme zugeschrieben haben.

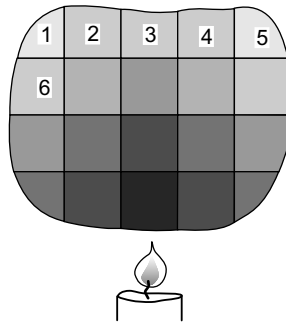


Abb. 3.19: Entropieverteilung in einem erhitzten Körper.

Diese Eigentümlichkeit ist sicher der wichtigste Grund dafür, daß sich der Name Wärme für die Größe  $Q$  durchgesetzt und erhalten hat. Dieser Name ist leider auch der Grund für manche begriffliche Schwierigkeit, weil er Eigenschaften suggeriert, die  $Q$  nur unter recht speziellen Bedingungen hat, die grob zwar sehr häufig, aber streng so gut wie nie erfüllt sind. In der allgemeinen Thermodynamik, in der gerade die Kopplung der Entropie mit anderen Arbeitskoordinaten untersucht wird, entfallen diese Eigenschaften, so daß ein Rückgriff auf die Anschauung oft zu Fehlern führt und eine abstrakte Sprechweise am vorteilhaftesten erscheint.

Die an einem Körper verrichtete thermische Arbeit bzw. die zugeführte Wärme  $Q$  kann gemessen werden, ohne daß man von der Entropie etwas zu wissen braucht. Um zum Beispiel den Betrag zu erhalten, der nötig ist, um einen Körper – etwa ein Wasserbad – um 1 Grad zu erwärmen, genügt es, die von einer elektrischen Heizung dafür verbrauchte Energie  $W_v$  zu bestimmen, die sich aus Stromstärke, Spannung und Einschaltdauer leicht berechnen läßt (Abb. 3.20 links). Was die Heizwicklung als elektrische Arbeit aufnimmt, gibt sie ja als thermische weiter. Taucht man jetzt einen heißen Gegenstand in das Wasserbad, dann kann man rückwärts aus dem beobachteten Temperaturanstieg auf die vom Gegenstand an das Wasser abgegebene Wärme schließen (Abb. 3.20 rechts). Die meisten „Kalorimeter“ arbeiten nach diesen oder ähnlichen Verfahren.

Der Umstand, daß mit der Auffassung von  $Q$  als Wärme die zugehörige Arbeitskoordinate  $S$  anschaulich kaum mehr deutbar ist,  $Q$  selbst aber als unmittelbar meßbar gilt,

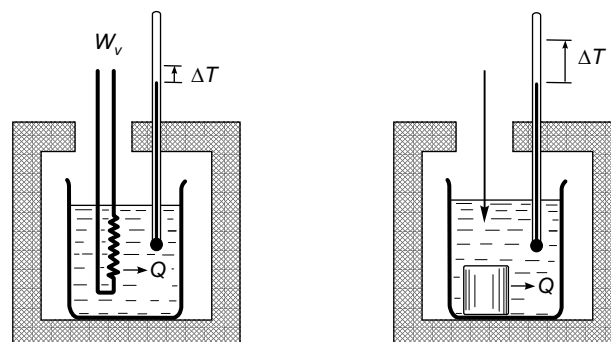


Abb. 3.20: Messen von thermischer Arbeit.

macht verständlich, daß man diese Größe nicht als Arbeit empfindet, deren Wert sich erst aus dem Produkt aus Kraft und Verrückung ergibt, sondern ihr eine Sonderstellung einräumt, indem sie als „Wärme“ den „Arbeiten“ gegenübergestellt wird. So sagt man zum Beispiel ausdrücklich, daß die innere Energie  $U$  eines erwärm- und verformbaren Körpers beim Übergang von einem Zustand I in einen anderen II genau um die ihm zugeführte Wärme•  $Q$  und die an ihm verrichteten Arbeiten  $W'$  wächst:

$$U_{II} - U_I = Q + W' \quad \text{bzw.} \quad dU = dQ + dW' \quad . \quad (3.114)$$

Diese Gleichung gilt als mathematischer Ausdruck des „1. Hauptsatzes der Wärmelehre“, der eine besondere Fassung des Energieprinzips darstellt und im wesentlichen besagt, daß Wärme• und Arbeiten zwar ineinander umgewandelt, aber nicht aus Nichts erschaffen und nicht vernichtet werden können.

### 3.6.3 Temperatur und Entropie, 2. Hauptsatz

Da  $Q$  meßbar ist, läßt sich der Zuwachs des Entropieinhaltes eines Gegenstandes, wenn er vom Zustand II gebracht wird, aus der dabei aufgewandten thermischen Arbeit errechnen, jedenfalls sofern im Innern keine Entropie erzeugt wird und die absolute Temperatur  $T$  des Körpers während aller Teilschritte bekannt ist:

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \quad \text{oder} \quad S_{II} - S_I = \int_I^{II} \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \quad (3.115)$$

Die erste Bedingung ist erfüllt, wenn der ganze Vorgang „reversibel“, das heißt umkehrbar ist, also ohne Arbeitsverluste durch Reibung oder ähnliches abläuft, worauf der Index „rev“ hindeuten soll; die zweite Bedingung setzt voraus, daß  $T$  bereits definiert ist. Eine strenge Definition ist in der herkömmlichen Darstellung nicht ganz einfach. Man hilft sich so, daß man zunächst ein vorläufiges Temperaturmaß  $T^*$  einführt. Es ist dabei zweckmäßig, nicht Quecksilber oder Alkohol als Thermometersubstanz zu verwenden, sondern ein dünnes Gas, und  $T^*$  bei festem Druck einfach dem Volumen proportional zu setzen (Abb. 3.21). Soll der Unterschied zwischen Gefrierpunkt  $T_F^*$  und Siedepunkt  $T_K^*$  des Wassers bei Normaldruck 100 Grad betragen, dann muß  $T_F^* = 273$  Grad gesetzt werden.

Nun wissen wir, daß  $Q$  bzw. das Integral  $\int_I^{II} dQ$  vom Wege abhängt, längs dessen der Gegenstand von I nach II gelangt, und es ist nicht einzusehen, warum es zum Beispiel der Ausdruck  $\int_I^{II} dQ/T^*$  nicht tun sollte. Der „2. Hauptsatz der Wärmelehre“ besagt nun, daß es eine Größe  $S^*$  gibt, die für einen makroskopischen Körper in jedem Zustand einen bestimmten Wert hat, mit der Eigenschaft:

$$S_{II}^* - S_I^* \geq \int_I^{II} \frac{dQ}{T^*} \quad \text{bzw.} \quad dS^* \geq \frac{dQ}{T^*} \quad , \quad (3.116)$$

wobei das Gleichheitszeichen gilt, falls der gewählte Übergang von I nach II umkehrbar ist. Der Satz stellt nur abstrakt fest, daß es eine solche Größe gibt, und sagt nichts über deren anschauliche Bedeutung aus. Trotzdem kann man weitreichende Folgerungen daraus

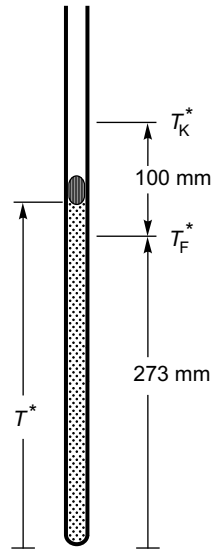


Abb. 3.21: Ein einfaches Gasthermother.

ziehen. Da zum Beispiel  $S_{II}^* - S_I^*$  mit dem Integral  $\int_I^{II} dQ_{\text{rev}}/T^*$  übereinstimmt, kann dieses jedenfalls nicht vom Wege abhängen. Da das Integral andererseits lauter meßbare Größen enthält, läßt sich  $S^*$  in jedem Zustand II eines Körpers wirklich berechnen, wenn man  $S^*$  in einem Zustand I bereits kennt oder irgendwie festgelegt hat. Ein gegen die Umgebung wärmedicht abgeschlossener Körper, für den also stets  $dQ = 0$  und damit  $S_{II}^* - S_I^* \geq 0$  ist, kann von einem Ausgangszustand I aus nur in solche Zustände II übergehen oder gebracht werden, in denen  $S_{II}^*$  nicht kleiner als  $S_I^*$  ist. Laufen im Innern eines solchen Körpers irgendwelche Vorgänge ab wie Diffusion, Stromfluß, chemische Umsetzungen usw., dann kann hierbei  $S^*$  wohl zunehmen, aber niemals abnehmen. Und so weiter und so fort.

Wir werden später bei der Erörterung der Eigenschaften verdünnter Gase sehen (vgl. Abschn. 4.7.2.), daß  $T^*$  mit  $T$  gleichsetzbar ist. Folglich stimmen auch  $S^*$  und die inzwischen wohl vertraute Größe  $S$  bei passender Wahl des Nullpunktes überein. Damit sollten der abstrakt formulierte Inhalt des 2. Hauptsatzes und die Folgerungen daraus auch unmittelbar anschaulich verständlich werden. Bedenkt man zum Beispiel, daß  $dQ/T$  die einem System von außen zugeführte Entropie darstellt und daneben auch im Innern welche entstehen kann, dann wird die Ungleichung  $dS \geq dQ/T$  leicht einsehbar.

### 3.6.4 Enthalpie, Wärmefunktionen

Bei gekoppelten Arbeitskoordinaten kann man die einzelnen bei einer Zustandsänderung verrichteten Arbeiten im allgemeinen nur ermitteln, wenn man alle Teilbeträge längs des Weges einzeln aufsummiert, über den das System von einem Zustand I zum anderen II gelangt. Das gilt insbesondere auch für die thermische Arbeit. Da jedoch  $Q$  kalorimetrisch leicht bestimmbar ist und man meist davon ausgeht, daß diese Größe ein Maß für das ist, was man sich unter Wärme vorstellt, liegt es nahe, sich nach Möglichkeiten umzusehen,  $Q$  auf einfachere Weise berechnen und mit anderen Veränderlichen verknüpfen zu können,

etwa mittels bestimmter Hilfsgrößen  $U^*$ , die wenigstens unter gewissen Nebenbedingungen die Rolle eines Wärmeinhaltes<sup>•</sup> übernehmen können:

$$Q = U_{II}^* - U_I^* \quad . \quad (3.117)$$

Tatsächlich lassen sich solche Größen, die man „Wärmefunktionen“ oder „Enthalpien“ nennt, was aus dem Griechischen übersetzt soviel wie Wärmeinhalt heißt, leicht angeben. Das einfachste Beispiel hierfür ist die gesamte oder die innere Energie für Systeme, die nur thermische Arbeit mit der Umgebung austauschen können. Hier ist zwangsläufig

$$Q = E_{II} - E_I = U_{II} - U_I \quad . \quad (3.118)$$

Ein gasgefüllter Arbeitszylinder geht in ein solches System unter der Nebenbedingung über, daß der Kolben festliegt und damit keine Volumenarbeit verrichtbar ist. Aber auch wenn der Außendruck verschwindet und sich der Kolben „blind“ verschiebt, also zum Beispiel, nur durch innere Reibungskräfte zwischen Kolben und Wand gebremst, langsam nach außen rückt, empfängt die Umgebung keine mechanische Arbeit. Dieses System ist nicht mehr verlustlos wie die bisher betrachteten. Die vom Gas im zweiten Falle während der Ausdehnung entbundene Volumenarbeit wird verschlissen und als Wärme<sup>•</sup> abgegeben – gewissermaßen auf einem Nebenwege, weil der ordnungsgemäße Weg versperrt ist.  $dQ$  setzt sich hier aus zwei ihrer Herkunft nach verschiedenen Gliedern zusammen, der für den Zuwachs des Entropieinhaltes  $dS$  und der für die Abgabe der entwerteten Energie bzw. der entstandenen Entropie  $dS_e$  notwendigen thermischen Arbeit:

$$dQ = TdS - TdS_e \quad . \quad (3.119)$$

Selbst wenn wir noch einen Schritt weitergehen und Systeme wie das in Abb. 3.22 links gezeigte zulassen, wo wir Arbeitskoordinaten und Triebkräfte der im Innern ablaufenden Vorgänge noch nicht kennen, aber wissen, daß nur Wärme<sup>•</sup> austauschbar ist, bleibt die Gleichung  $Q = \Delta U$  anwendbar. Wir werden später sehen, daß der Vorgang der Bewegung des Kolbens gegen innere Reibungskräfte, also in einer Änderung der Arbeitskoordinate  $x$  bei fehlender Außenkraft entspricht, wo die an sich abgebbare Arbeit verschlissen und auf dem Nebenwege als Wärme<sup>•</sup> abfließt. Löschen wir die Flamme und bringen den Vorgang

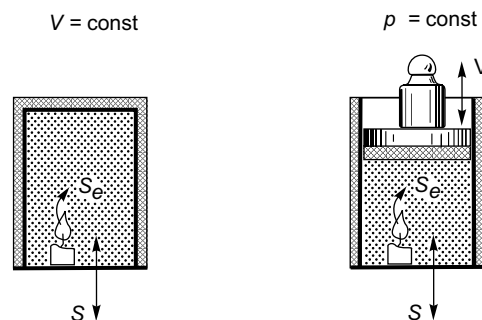


Abb. 3.22: Entropie als Arbeitskoordinate.

dadurch zum Stillstand ( $x = \text{const}$ ), dann entspricht das System dem Arbeitszylinder mit festsitzendem Kolben, und es ist wieder  $Q = \Delta U$ .

Der praktisch wichtigste Fall ist der, daß ein Körper sich gegen einen festen Druck – etwa den Luftdruck – ausdehnen kann, sonst aber außer thermischer Arbeit keine Energie mit der Umgebung austauscht. Hier spielt die Hilfsgröße

$$H \equiv U + pV \quad (3.120)$$

(eigentlich  $U - (-p) \cdot V$ ), die man meist schlechthin Enthalpie nennt, weil sie am häufigsten gebraucht wird, die Rolle des Wärmehaltes<sup>•</sup>. Beachtet man nämlich, daß unter diesen Umständen einfach  $\Delta U = W_{\text{therm}} + W_{\text{mech}} = Q - p \cdot \Delta V$  ist und  $\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V$  gilt, dann erhält man die Gleichung

$$Q = H_{II} - H_I \quad . \quad (3.121)$$

Auch diese Beziehung bleibt richtig, wenn im Innern durch Reibung oder andere Vorgänge Energie verschlissen und zusätzlich zur sonstigen thermischen Arbeit als Wärme<sup>•</sup> abgegeben wird (Abb. 3.22 rechts; das Gewicht gehört nicht zum System, sondern veranschaulicht nur den konstanten Außendruck).

Das Ergebnis läßt sich sofort auf mehrstellige Systeme verallgemeinern. Wenn, außer  $x_1 = S$ , alle Arbeitskoordinaten  $x_2, x_3, x_4 \dots$  festliegen, ist zum Beispiel  $U$  Wärmefunktion. Werden einige der zugehörigen Kräfte  $y_2, y_3, y_4 \dots$ , sagen wir etwa  $y_2$  und  $y_4$ , statt der entsprechenden Koordinaten ( $x_2$  und  $x_4$ ) festgehalten, dann übernimmt zum Beispiel die Größe

$$U^* = U - y_2 x_2 - y_4 x_4 \quad (3.122)$$

diese Rolle, denn einerseits ist unter diesen Umständen

$$\Delta U = Q + y_2 \Delta x_2 + y_4 \Delta x_4 \quad , \quad (3.123)$$

und andererseits

$$\Delta U^* = \Delta \bar{U} - y_2 \Delta x_2 - y_4 \Delta x_4 \quad , \quad (3.124)$$

so daß sich tatsächlich  $Q = \Delta U^*$  ergibt. Diese Gleichung gilt auch dann, ähnlich wie in den schon erörterten Fällen, wenn wir zum Beispiel die Außenkraft  $y_3$  plötzlich beseitigen und  $x_3$  sich „blind“ nur gegen innere Reibungswiderstände verschieben lassen, wobei die sonst abgebbare Arbeit zur Entropieerzeugung im Innern verbraucht wird. „Blinde“ Koordinaten, das heißt solche mit fehlender Außenkraft wie  $x_3$ , werden oft als „innere Parameter“ bezeichnet und nicht als Arbeitskoordinaten aufgefaßt.

Wir sehen, daß man für zahlreiche Sonderfälle Wärmefunktionen leicht angeben kann. Zu jedem Satz von Kräften  $y_\alpha, y_\beta, y_\gamma \dots \neq T$  ( $T$  selbst kann fest oder veränderlich sein) erklären wir als „zugehörige“ Enthalpie  $U^*$  die Größe

$$\psi_{\alpha\beta\gamma\dots} = U - y_\alpha x_\alpha - y_\beta x_\beta - y_\gamma x_\gamma - \dots \quad (3.125)$$

Unter der Bedingung, daß  $y_\alpha, y_\beta \dots$  festgehalten werden und neben Wärme<sup>•</sup> Energie nur über die zugeordneten Koordinaten  $x_\alpha, x_\beta \dots$  ausgetauscht wird, ist  $\psi_{\alpha\beta\gamma\dots}$  Wärmefunktion.

(Daneben gibt es viele andere, so etwa  $U^* = \psi_{\alpha\beta\gamma\dots} + f(y_\alpha, y_\beta, \dots)$ , wo  $f$  eine beliebige Funktion ist). Wenn nicht ausdrücklich etwas anderes vereinbart ist, sieht man in diesem Zusammenhang  $T$ , die im Index genannten Kräfte und die weder zu diesen noch zu  $T$  zugehörigen Arbeitskoordinaten  $x_\mu, x_\nu, \dots$  als unabhängige Veränderliche von  $\psi_{\alpha\beta\gamma\dots}$  an:

$$\psi_{\alpha\beta\gamma\dots} = f(T, y_\alpha, y_\beta, y_\gamma, \dots, x_\mu, x_\nu, \dots) \quad (3.126)$$

Diese Gleichung, spezialisiert auf die Form  $U = f(T, V)$  oder  $H = f(T, p)$  für einen erwärm- und verdichtbaren Körper ( $dU = TdS - pdV$ ), wird oft unter dem Namen „kalorische Zustandgleichung“ der sogenannten „thermischen Zustandgleichung“ des Körpers  $p = f(T, V)$  bzw.  $V = f(T, p)$  gegenübergestellt, aus den gleichen Beweggründen wie wir im Abschnitt 3.4  $V(p, T)$  und  $S(p, T)$  nebeneinander betrachtet haben, nur geleitet von verschiedenen Wärmearfassungen. Die wichtigsten Wärmekapazitäten<sup>•</sup> kann man als Temperaturkoeffizienten passend gewählter Enthalpien ansehen. Im betrachteten Fall ist zum Beispiel wegen  $(dU)_V = (dQ)_V$  und wegen  $(dH)_p = (dQ)_p$

$$\left(\frac{dU}{dT}\right)_V = \frac{(dQ)_V}{(dT)_V} = C_V, \quad \left(\frac{dH}{dT}\right)_p = \frac{(dQ)_p}{(dT)_p} = C_p \quad (3.127)$$

Da die Entropie als abstrakt und nicht direkt meßbar gilt, ist es verständlich, daß man meist diese speziellen Darstellungen der unter beliebigen Nebenbedingungen  $a$  geltenden  $C_a = T(dS/dT)_a$  vorzieht.

### 3.6.5 Maximale Nutzarbeit

Befindet sich ein System im Gleichgewicht, dann kompensieren sich alle Kräfte gegenseitig und damit auch alle Arbeiten, die bei einer kleinen, gedachten Verschiebung verrichtet werden. Es fehlt jeder Antrieb für eine freiwillige Veränderung. Im Ungleichgewicht bleibt eine Restkraft übrig, die einen Vorgang auch gegen einen Widerstand in Gang bringen kann. Bei einer kleinen Verrückung in der angestrebten Richtung wird auf der einen Seite von den Kräften mehr Arbeit verrichtet, also Energie freigesetzt, als auf der anderen aufgenommen wird. Den Differenzbetrag wollen wir „freie Arbeit“  $W_f$  nennen und als abgegeben, das heißt als negativ betrachten. Er wird, wenn wir von einer Speicherung als Bewegungsenergie absehen, unter Entropieerzeugung etwa gegen Reibungskräfte verschlissen und vom System zusammen mit der entstehenden Entropie aufgenommen, oft aber auch an die Umgebung als thermische Arbeit weitergegeben. In der Energiebilanz des Systems hebt sich  $W_f$  im ersten Falle heraus und macht sich im zweiten nur durch ein kleineres („negativeres“) Glied  $Q$  bemerkbar. Da es unter gewissen Umständen möglich ist, die entbundene Energie für eine gedachte Verschiebung zu berechnen, ohne die Kräfte im einzelnen zu kennen, kann man sogar umgekehrt auf diesem Wege die wirksamen Triebkräfte eines Vorganges ermitteln und voraussagen, ob der Vorgang stattfinden kann oder nicht.

Gelingt es durch einen künstlichen Eingriff in das System, durch eine zusätzliche Außenkraft etwa, die überschüssigen Kräfte zu kompensieren, dann kann man die ablaufenden

Prozesse zur Ruhe bringen oder sogar eine Umkehr erzwingen, wobei natürlich die sonst bei einem Vorgang frei werdende Energie  $W_f$  jetzt aufgebracht werden muß, also positiv ist. Durch einen derartigen Eingriff läßt sich die freie Arbeit, die sonst verlorengeht, teilweise oder vollständig auch für irgendwelche andere Zwecke nutzbar machen. Wie sich deren Betrag dabei letztlich in Verlust- und Nutzarbeit aufteilt, hängt vom Geschick des Experimentators ab. In jedem Falle stellt er aber den Höchstbetrag an frei verwertbarer Energie dar, was  $|W_f|$  den üblichen Namen „maximale Nutzarbeit“ eingetragen hat. Ein bekanntes Beispiel sind die galvanischen Zellen, in denen die Energie, die bei einer chemischen Umsetzung entbunden wird, durch eine zweckmäßige Anordnung von Elektroden, Trennwänden usw. zur „Stromerzeugung“ ausgenutzt wird. Die gewonnene elektrische Arbeit kann dann willkürlich weiterverwertet werden, um ein Gewicht zu heben, Licht oder Entropie zu erzeugen, eine Elektrolyse zu betreiben usw.

An einem einfachen mechanischen Beispiel (Abb. 3.23) können wir uns die geschilderten Zusammenhänge vielleicht noch besser verständlich machen: Der Schwerkraft, die am Block angreift, wird durch Gegengewicht und Auftrieb das Gleichgewicht gehalten. Die Summe der Kräfte verschwindet, das System bleibt in Ruhe. Stört man das Gleichgewicht, indem man eine Kraft beseitigt (Schnur durchschneiden), dann kompensieren sich die restlichen Kräfte nicht vollständig, das System kann Arbeit verrichten. Diese Arbeit wird nicht gespeichert, sondern gegen die Reibungskräfte in der Flüssigkeit unter Entropieentwicklung aufgezehrt. Durch einen Eingriff können wir die Arbeit auch für andere Zwecke außerhalb nutzbar machen (Wagen ziehen, Generator treiben usw.) oder das Gleichgewicht wiederherstellen (Schnur festhalten) oder sogar eine Umkehr des sonst nur in einer Richtung ablaufenden Vorganges erzwingen (Schnur zurückziehen), wobei wir die abgegebene Energie wieder zuführen müssen.

### 3.6.6 Freie Energie, thermodynamische Potentiale

Kann man bei einem Körper oder einem System von vornherein entscheiden, welcher Anteil des Energieinhaltes frei nutzbar ist und welcher nicht? Kann man also von einem bestimmten Vorrat  $E^*$  an freier Arbeit sprechen, aus dem unter gewissen Umständen Energie als

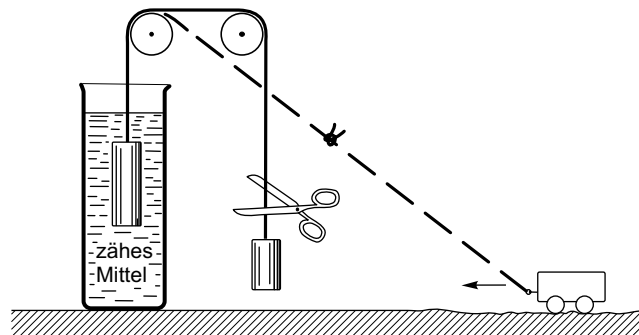


Abb. 3.23: Mechanisches Beispiel für die maximal nutzbare Arbeit.

Verlust- oder Nutzarbeit abgebar ist:

$$W_f = E_{II}^* - E_I^* \quad ? \quad (3.128)$$

Es zeigt sich, daß das allgemein nicht möglich ist, sondern daß es bei demselben Körper sehr von den Umständen abhängt, welcher Teil der Gesamtenergie als „frei“ zu betrachten ist und welcher nicht. Es gibt demnach keinen selbständigen Arbeitsvorrat  $E^*$ , aber unter gewissen Nebenbedingungen Hilfsgrößen  $F^*$ , die diese Rolle übernehmen können. Hierzu ein Beispiel: Wenn ich einen Stein mit der Masse  $m$  aus der Höhe  $h$  aus eine Unterlage fallen lasse (Abb. 3.24), dann müßte der anfangs vorhandenen Arbeitsvorrat  $E^*$  mit der Lagenergie  $E = mgh$  übereinstimmen:

$$E^* = E \quad , \quad (3.129)$$

denn dieser Betrag ist gerade zur Entropieerzeugung verfügbar. Wenn ich denselben Stein aus derselben Höhe dagegen durch eine Wassersäule fallen lasse, wäre  $E^*$  um die zwangsweise gegen die Auftriebskraft  $F_A$  zu verrichtende Arbeit  $F_A h$  kleiner:

$$E^* = E - F_A h \quad . \quad (3.130)$$

Immerhin kann man  $E^* = E$  bzw.  $= E - F_A h$  unter den jeweiligen Bedingungen als Hilfsgröße für den geforderten Zweck ansehen.

Die gleiche Schwierigkeit taucht auf, wenn man die innere Energie eines Körpers oder Systems aufzuteilen sucht. Kann das System nur die freie Arbeit nach außen abgeben, das heißt im Normalfall nur die durch einen inneren Vorgang verschlissene Energie, dann ist

$$W_f = U_{II} - U_I \quad \text{bzw.} \quad F^* = U \quad . \quad (3.131)$$

Dieser Fall tritt ein, wenn man  $S$  konstant hält –  $S_e$  ist dann weiterhin abführbar – und sonst jeden Arbeitsaustausch unterbindet.  $U$  wächst nun allgemein bei der durch einen Eingriff erzwungenen Umkehr einer sonst freiwillig stattfindenden Zustandsänderung  $II \rightarrow I$  um die wiederaufzubringende Arbeit  $W_f$  und um die durch eine etwaige Verschiebung der Arbeitskoordinaten zugeführten Arbeiten  $W$ :

$$U_{II} - U_I = W_f + W \quad . \quad (3.132)$$

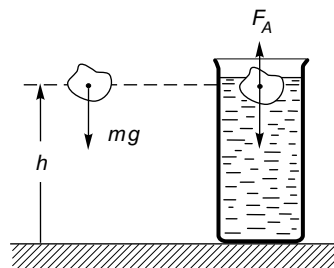


Abb. 3.24: Potentielle Energie eines Steins.

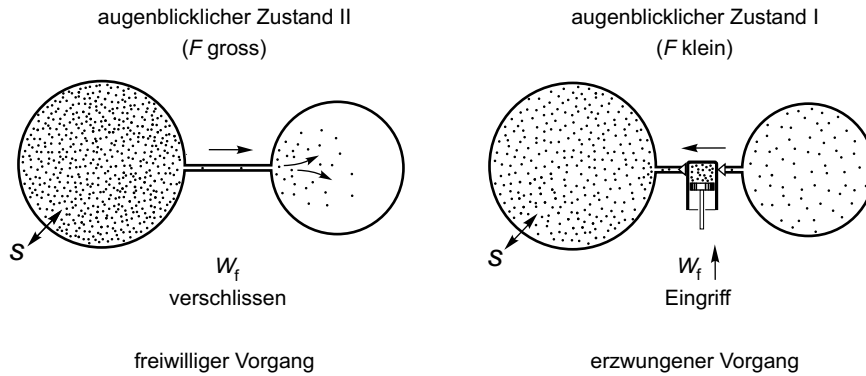


Abb. 3.25: Druckausgleich zwischen Gasbehältern.

– Als anschauliches Beispiel denken wir etwa an den Druckausgleich bzw. Druckaufbau zwischen zwei Gasbehältern (Abb. 3.25). – Falls das System im Entropieaustausch mit seiner Umgebung steht, tauscht es zwangsläufig auch thermische Arbeit aus. Unter der einschränkenden Bedingung, daß eine feste Temperatur  $T$  aufrechterhalten wird und außer über  $S$  (und  $W_f$ ) keine weiteren Energiepfade zur Außenwelt offenstehen, können wir  $W = T \cdot \Delta S$  setzen.  $\Delta S = S_{II} - S_I$  beschreibt gerade die von außen gegen  $T$  zugeführte Entropie, da wir zur korrekten Bestimmung von  $W_f$  die Vorgänge so gestalten müssen, daß wir keine Arbeitsverluste haben, also keine Entropie entsteht. Wir erhalten damit

$$W_f = \Delta U - T \cdot \Delta S = \Delta(U - TS) \quad \text{bzw.} \quad F^* = U - T \cdot S \quad . \quad (3.133)$$

In diesem Sonderfall ist es nicht mehr  $U$ , sondern eine neue Größe  $F$ , aus deren Änderung bei einem Vorgang im Innern sich die dabei auftretende freie Arbeit bestimmen läßt:

$$F \equiv U - T \cdot S ; \quad W_f = F_{II} - F_I \quad . \quad (3.134)$$

Hilfsgrößen dieser Art – je nach den Nebenbedingungen sind es andere – nennt man in der Thermodynamik „freie Energien“ oder, weil sie in manchen Eigenschaften der potentiellen Energie in der Mechanik ähneln, wie wir im nächsten Abschnitt sehen werden, auch „thermodynamische Potentiale“ (eigentlich: thermodynamische potentielle Energien). Die Größe  $F$  selbst, die von H. v. HELMHOLTZ eingeführt wurde, heißt „HELMHOLTZSCHE freie Energie“ oder meist schlechthin „frei Energie“.

In dem praktisch weit wichtigeren Fall, daß sich ein Körper zusätzlich gegen einen festen äußeren Druck  $p$  – etwa den Luftdruck – ausdehnen kann, wird  $W = T \cdot \Delta S + (-p) \cdot \Delta V$  und

$$W_f = \Delta U - T \Delta S - (-p) \Delta V = \Delta(U - TS - (-p)V) \quad \text{bzw.} \\ F^* = U - TS - (-p)V \quad . \quad (3.135)$$

Hier übernimmt die von GIBBS eingeführte Größe  $G$ , die man „GIBBSsche freie Energie“, „freie Enthalpie“ oder schlechthin „thermodynamisches Potential“ nennt, die Rolle von  $F$ :

$$G \equiv U - TS + pV , \quad W_f = G_{II} - G_I \quad . \quad (3.136)$$

Hält man hier  $S$  statt  $T$  konstant, so daß  $W = (-p)\Delta V$  gilt, so erhält man damit  $F^* = U - (-p)V \equiv H$ : die Größe  $H$ , die wir früher als Enthalpie kennengelernt haben, begegnet uns hier als thermodynamisches Potential.

Wie bei den Wärmefunktionen können wir das Ergebnis sofort verallgemeinern. Wenn alle Arbeitskoordinaten  $x_i$  eines mehrstelligen Systems festliegen oder die zugehörigen Außenkräfte  $y_i$  verschwinden, so daß außer  $W_f$  (als Verlustwärme<sup>•</sup>) keine Energie mit der Umgebung ausgetauscht werden kann, dann ist  $U$  thermodynamisches Potential. Werden dagegen einige der Kräfte, sagen wir etwa  $y_2$  und  $y_4$ , statt der entsprechenden Koordinaten ( $x_2$  und  $x_4$ ) festgehalten, dann übernimmt die Größe

$$F^* = U - y_2x_2 - y_4x_4 \quad (3.137)$$

diese Rolle. Hier wird nämlich

$$W = y_2\Delta x_2 + y_4\Delta x_4 \quad \text{bzw.} \quad W_f = \Delta U - y_2\Delta x_2 - y_4\Delta x_4 \quad , \quad (3.138)$$

so daß tatsächlich  $W_f = F^*$  gilt.

Thermodynamische Potentiale lassen sich also für zahlreiche Sonderfälle angeben. Zu jedem Satz konstantgehaltener Kräfte  $y_\alpha, y_\beta, y_\gamma \dots$  (anders als bei den Wärmefunktionen ist hier auch  $T$  zugelassen) erklären wir als „zugehörige“ freie Energie  $F^*$  die Größe  $\Psi_{\alpha\beta\gamma\dots}$ , die genau wir früher bei den Enthalpien definiert ist (vgl. Abschn. 3.6.4.) und die man hier anders als damals allein als Funktion der im Index genannten  $y$  und der keinem dieser  $y$  zugeordneten Arbeitskoordinaten  $x_\mu, x_\nu \dots$  ansieht:

$$\Psi_{\alpha\beta\gamma\dots} = g(y_\alpha, y_\beta, y_\gamma \dots x_\mu, x_\nu \dots) \quad , \quad (3.139)$$

weil  $\Psi$  dann zugleich charakteristische Funktion wird (vgl. hierzu Abschn. 3.7.1.). Die Eigenschaft, thermodynamisches Potential in dem oben erklärten Sinne zu sein, ist jedoch nicht an eine bestimmte Wahl der unabhängigen Veränderlichen gebunden.

### 3.6.7 Gleichgewichtsbedingungen

Da nur solche Vorgänge ohne Eingriff von außen möglich sind, bei denen Energie entbunden wird, nimmt ein etwa definierbarer Vorrat  $F^*$  an freier Arbeit bei jeder freiwilligen Veränderung stets ab, also zum Beispiel  $F$ , falls für einen Körper oder ein System von Körpern  $T$  konstant ist und außer dem Weg über  $S$  alle Energiepfade gesperrt sind. Ein ungehemmter innerer Vorgang kommt erst dann zum Stillstand, wenn das System einen Zustand 0 erreicht hat, in dessen unmittelbarer Nachbarschaft keine Zustände mit kleinerer freier Energie vorkommen. Wenn also  $F$ , dargestellt als Funktion irgendwelcher Parameter  $z$ , mit denen wir den Zustand des Systems kennzeichnen können, dort ein (relatives) Minimum hat. In Abb. 3.26 oben, die sich auf unser Gasbeispiel (Abb. 3.25) bezieht, ist als Parameter die Gasmenge im rechten Behälter gewählt. Als mechanisches Gegenstück ist unten die Bewegung einer Kugel in einer wassergefüllten Mulde dargestellt, wo die potentielle Energie  $mgh - F_A h$  als „freie Energie“  $F^*$  auftritt.

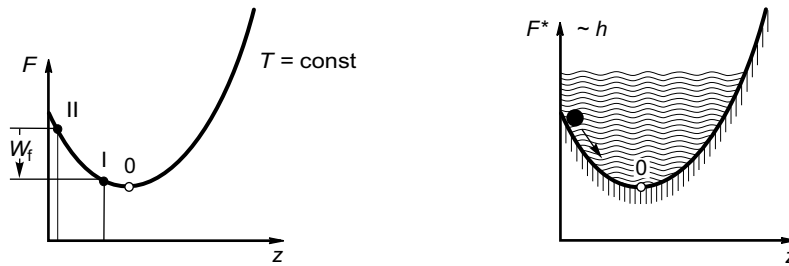


Abb. 3.26: Das Gleichgewicht als Arbeitsminimum.

Ebenso wie im mechanischen Fall die Ableitung  $-dF^*/dz$  die Kraft auf die Kugel in  $z$ -Richtung beschreibt, kann man  $-dF/dz$  als Triebkraft des betrachteten inneren Vorganges ansehen. Sofern man die treibenden Kräfte nicht von außen kompensiert, kann dieser Vorgang nach Gleichgewicht erst eintreten und der Vorgang zur Ruhe kommen, wenn die Kräfte von selbst verschwinden, was der obigen Forderung gleichkommt, daß das System das Minimum der „Potential“-Kurve erreicht haben muß. Entsprechend läßt sich  $z$  auch als Arbeitskoordinate deuten und  $dF/dz$  wie  $dF^*/dz$  als die Kraft, gegen die Arbeit am System verrichtet werden muß, wenn es durch einen äußeren Eingriff gelingt,  $z$  ohne Energieverluste („reibunglos“) zu verschieben, denn  $dW_f = (dF/dz)dz$  bzw.  $= (dF^*/dz)dz$  beschreibt ja gerade die bei einer Verrückung um  $z$  über diesen Zusatzweg aufgenommene Energie.

Benötigen wir mehrere Parameter  $z_i$ , um den Zustand des Systems zu kennzeichnen (immer vorausgesetzt:  $T = \text{const}$ , außer über  $S$  kein Energieaustausch!), dann müssen im Endzustand eines auslaufenden Vorganges die Kräfte  $-(dF/dz_i)_{z_i}$  nach allen Richtungen  $z_i$  verschwinden. Bedingung dafür, daß sich das System in einem Punkte  $(z_1, z_2 \dots)$  im Gleichgewicht befindet, ist hiernach, daß dort

$$\left(\frac{dF}{dz_i}\right)_{z_i} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots) \quad (3.140)$$

wird. Wegen  $dF = (dF/dz_1)_{z_1} dz_1 + (dF/dz_2)_{z_2} dz_2 + \dots$  können wir der „Gleichgewichtsbedingung“ auch formale einfachere Gestalt geben, wo wir die Parameter  $z_i$  nicht zu erwähnen brauchen:

$$dF = 0 \quad (T = \text{const, außer über } S \text{ kein Energieaustausch}) \quad (3.141)$$

Unter anderen Nebenbedingungen treten an die Stelle von  $F$  andere thermodynamische Potentiale, ohne daß sich sonst etwas ändert. Da sehr oft das Verhalten eines sonst isolierten Systems unter konstantem Druck und bei fester Temperatur interessiert, ist die am häufigsten benutzte Gleichgewichtsbedingung

$$dG = 0 \quad (p, T = \text{const, außer über } S, V \text{ kein Energieaustausch}) \quad (3.142)$$

Sie wird vor allem in der chemischen Thermodynamik gern benutzt. Die erörterten Gleichgewichtsbedingungen eröffnen den Weg, über eine Energiebilanz zu Aussagen über die

Gleichgewichtszustände eines Systems zu gelangen, wie es die energetische Betrachtungsweise als wünschenswert erscheinen läßt.

### 3.7 Die üblichen Rechenverfahren

Die in der Thermodynamik gebräuchlichen Rechengänge unterscheiden sich von den bisher benutzten im wesentlichen in zwei Punkten:

- a) Statt die Differentialquotienten unmittelbar umzuformen, geht man meist auf die Differentiale zurück.
- b) Statt der Stützregel zieht man verschiedene charakteristische Funktionen heran oder passend gewählte Kreisprozesse.

Wir wollen uns zunächst mit den in Punkt b) genannten Hilfsmitteln befassen.

#### 3.7.1 Charakteristische Funktionen, Maxwellsche Beziehungen

Wir hatten früher im Abschnitt 3.1.2. erwähnt, daß die Energie  $E$  in Abhängigkeit von den Arbeitskoordinaten  $x_1, x_2 \dots x_n$  eines verlustfreien Systems charakteristische Funktion ist, das heißt, daß alle mit Hilfe der Hauptgrößen beschreibbaren Eigenschaften berechenbar sind, sobald  $E(x_1, x_2 \dots x_n)$  bekannt ist. Insbesondere ergeben sich die fehlenden Kräfte  $F_i$ , indem man  $E$  nach den  $x_i$  ableitet. Entsprechendes gilt für  $U$ .

Diese Eigenschaft von  $E$  oder  $U$  geht verloren, sobald man andere unabhängige Veränderliche wählt, also zum Beispiel statt  $x_1$  und  $x_3$  die zugehörigen Kräfte  $y_1$  und  $y_3$ . In diesem Falle übernimmt jedoch eine von den schon bekannten Hilfsgrößen diese Rolle, und zwar  $\Psi_{13}$ , die wir als freie Energie für den Fall  $y_1 y_3 = \text{const}$  kennengelernt haben. Bilden wir nämlich ihr Differential aufgrund der Definitionsgleichung  $\Psi_{13} = U - y_1 x_1 - y_3 x_3$ :

$$d\Psi_{13} = dU - dy_1 x_1 - y_1 dx_1 - dy_3 x_3 - y_3 dx_3 \quad (3.143)$$

und berücksichtigen die Hauptgleichung des Systems  $dU = y_1 dx_1 + y_2 dx_2 \dots$ , dann erhalten wir als sogenannte „Fundamentalgleichung“ der Größe  $\Psi_{13}$ :

$$d\Psi_{13} = -x_1 dy_1 + x_2 dy_2 - x_3 dy_3 + x_4 dy_4 \dots \quad (3.144)$$

Diese Beziehung unterscheidet sich vom Energiedifferential nur dadurch, daß in den Gliedern mit den im Index der Größe  $\Psi$  auftretenden Nummern – hier 1 und 3 – die  $x$  und die  $y$  ihre Plätze vertauscht haben und das Vorzeichen gewechselt wurde. Nun lautet aber das Differential der Funktion  $\Psi_{13}(y_1, x_2, y_3, x_4 \dots)$  allgemein:

$$d\Psi_{13} = \left( \frac{d\Psi_{13}}{dy_1} \right) \dots dy_1 + \left( \frac{d\Psi_{13}}{dx_2} \right) \dots dx_2 + \left( \frac{d\Psi_{13}}{dy_3} \right) \dots dy_3 + \dots \quad (3.145)$$

Beim Vergleich der entsprechenden Koeffizienten sehen wir, daß man tatsächlich durch Ableiten von  $\Psi_{13}(y_1, x_2, y_3, x_4 \dots)$  nach irgendeiner der Veränderlichen die jeweils zugehörige

Hauptgröße mit positivem oder negativem Vorzeichen erhält. Man kann daher die fehlenden Arbeitskoordinaten und Kräfte sowie andere, aus irgendwelchen der Hauptgrößen zusammengesetzte Ausdrücke grundsätzlich berechnen, sobald die Funktion  $\Psi_{13}(y_1, x_2, y_3, x_4, \dots, x_n)$  gegeben ist, die daher ebenso wie  $U(x_1, \dots, x_n)$  charakteristische Funktion des betrachteten Systems ist. Bei einer anderen Wahl unabhängiger Veränderlicher  $z_1 \dots z_n$  ( $z_i = x_i$  oder  $y_i$ ) wird  $U(x_1, \dots, x_n)$  durch eine entsprechende andere der uns in der Rolle als thermodynamische Potentiale bereits begegneten Hilfsfunktion  $\Psi(z_1, \dots, z_n)$  vertreten.

Die eigentliche Bedeutung der charakteristischen Funktionen liegt darin, daß sich mit ihrer Hilfe unmittelbar oder mittelbar diejenigen Operationen bewältigen lassen, die bei uns die Stützregel leistet. Um zum Beispiel in einem System mit der Hauptgleichung  $dU = udx + vdy + wdz$  den Übergang

$$\left(\frac{dv}{du}\right)_{yw} = -\left(\frac{dx}{dy}\right)_{uw} \quad (3.146)$$

zu erreichen, geht man von der Fundamentalgleichung der zu den unabhängigen Veränderlichen im linken Ausdruck  $u, y, w$  gehörigen charakteristischen Funktion  $\Psi_{uw} = U - ux - wy$  aus

$$d\Psi_{uw} = -xdu + vdy - zdw \quad (3.147)$$

Hieraus kann man ablesen, daß  $v = (d\Psi_{uw}/dy)_{uw}$  ist und  $x = -(d\Psi_{uw}/du)_{yw}$  und damit wegen der Vertauschbarkeit der Ableitungsfolge (SCHWARZScher Satz):

$$\left(\frac{dv}{du}\right)_{yw} = \left(\frac{d}{du} \left(\frac{d\Psi_{uw}}{dy}\right)_{uw}\right)_{yw} = \left(\frac{d}{dy} \left(\frac{d\Psi_{uw}}{du}\right)_{yw}\right)_{uw} = -\left(\frac{dx}{dy}\right)_{uw} \quad (3.148)$$

Treten im Index und Nenner des Ausgangsquotienten Paare zusammengehöriger Größen auf, dann versagt dieses Verfahren. Man muß dann die ursprüngliche Ableitung vorher passend umformen.

Die auf diese Weise gewonnenen Gleichungen heißen „MAXWELLSche Beziehungen“. Sie seien für einen erwärm- und verdichtbaren Körper mit der Hauptgleichung  $dU = -pdV + TdS$ , für den sie zum erstenmal von J. C. MAXWELL durch Betrachtung geeigneter Kreisprozesse hergeleitet worden sind, hier zusammengestellt. Charakteristische Funktionen sind  $U(V, S)$ ,  $\Psi_p = H(p, S)$ ,  $\Psi_T = F(V, T)$  und  $\Psi_{p,T} = G(p, T)$  mit den Fundamentalgleichungen:

$$\begin{aligned} dU &= -pdV + TdS, & dH &= Vdp + TdS, \\ dF &= -pdV - SdT, & dG &= Vdp - SdT. \end{aligned} \quad (3.149)$$

Leitet man „kreuzweise“ ab, das heißt etwa in der ersten Gleichung  $-p$  nach  $S$  und  $T$  nach  $V$ , und beachtet den SCHWARZSchen Satz, dann ergeben sich die vier Beziehungen

$$\begin{aligned} -\left(\frac{dp}{dS}\right)_V &= \left(\frac{dT}{dV}\right)_S, & \left(\frac{dV}{dS}\right)_p &= \left(\frac{dT}{dp}\right)_S, \\ -\left(\frac{dp}{dT}\right)_V &= -\left(\frac{dS}{dV}\right)_T, & \left(\frac{dV}{dT}\right)_p &= -\left(\frac{dS}{dp}\right)_T. \end{aligned} \quad (3.150)$$

Durch Stürzen sind sie unmittelbar erhältlich. In diesem Sinne ist die Stützregel als Merkhilfe für die Gesamtheit aller MAXWELLSchen Beziehungen auffaßbar.

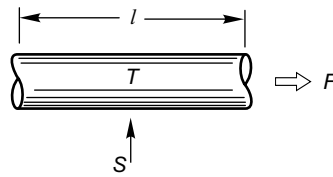


Abb. 3.27: Energiebilanz in einem Drahtstück.

### 3.7.2 Kreisprozesse

Dieselben Ergebnisse lassen sich auch über Energiebilanzen an geeigneten Kreisvorgängen gewinnen. Als Beispiel betrachten wir ein Drahtstück der Länge  $l$ , das durch eine Kraft  $F$  gedehnt und dessen Entropieinhalt  $S$  durch Zufuhr von Entropie gegen die Temperatur  $T$  vergrößert werden kann (Abb. 3.27). Wir stellen uns die Aufgabe, die MAXWELLSche Beziehung

$$\left(\frac{dS}{dl}\right)_T = -\left(\frac{dF}{dT}\right)_l \quad (3.151)$$

herzuleiten. Hierzu lassen wir den Draht folgenden verlustfreien Vorgang durchlaufen:

1. Dehnen des Drahtes  $dl$  bei konstanter Temperatur  $T$ , wie es der erste Differentialquotient vorschreibt, wobei der Draht die Entropie  $dS = (dS/dl)_T dl$  aufnimmt.
2. Erwärmen des Drahtes um  $dT$  bei konstanter Länge  $(l + dl)$ , wie es der zweite Differentialquotient fordert. Hierbei wächst die Kraft um  $dF = (dF/dT)_l dT$ . (In Wirklichkeit ist  $dF$  negativ!)
3. „Umkehr“ von a: Verkürzen des Drahtes um  $dl$ , während die Temperatur konstant auf  $T + dT$  gehalten und die Entropie  $dS$  abgegeben wird.
4. „Umkehr“ von b: Abkühlen des Drahtes um  $dT$  bei fester Länge, wodurch  $F$  wieder den alten Wert annimmt und der Ausgangszustand erreicht wird.

In Abbildung 3.28 ist der Vorgang links in einem sogenannten „Arbeitsdiagramm“ und rechts in einem „Wärmediagramm“ schematisch dargestellt. Da  $dF$  tatsächlich negativ ist, wird links in Wirklichkeit ein der gepunkteten Linie entsprechender Weg durchlaufen, die bei jedem Teilschritt am Körper verrichtete mechanische Arbeit  $dW'$  bzw. thermische  $dW''$  ist dem Betrage nach dem Inhalt der schraffierten Flächen unterhalb der jeweils durchlaufenen Kurvenstücke gleich, und zwar positiv, wenn die betreffende Arbeitskoordinate hierbei wächst, andernfalls negativ. Die Summen dieser Arbeiten über alle vier Teilvorgänge,  $\sum dW'$  und  $\sum dW''$ , entsprechen folglich den hier als negativ anzusehenden Inhalten der umlaufenden Parallelogramme, deren Wert sich geometrisch unter Beachtung des Vorzeichens zu  $-dF \cdot dl$  bzw.  $-dS \cdot dT$  ergibt. Nun muß

$$\sum dW' + \sum dW'' = -dF \cdot dl - dS \cdot dT = 0 \quad (3.152)$$

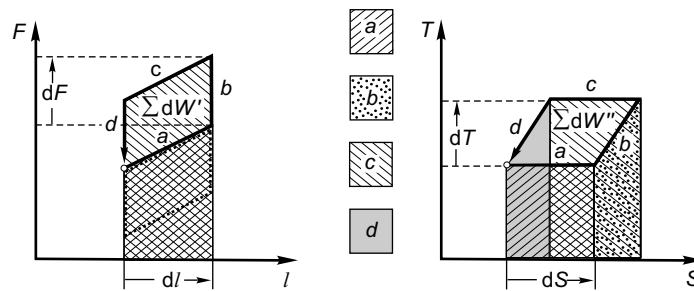


Abb. 3.28: Arbeits- und Wärmediagramm beim Kreisprozeß.

sein, da der Draht am Ende ebensoviel Energie enthält wie am Anfang. Mit Hilfe der anfangs aufgestellten Beziehungen für die Differentiale  $dS$  und  $dF$  wird damit

$$\left[ \left( \frac{dS}{dl} \right)_T dl \right] dT = - \left[ \left( \frac{dF}{dT} \right)_l dT \right] dl \quad \text{oder} \quad \left( \frac{dS}{dl} \right)_T = - \left( \frac{dF}{dT} \right)_l . \quad (3.153)$$

Da in Wirklichkeit  $\sum dW' < 0$  und  $\sum dW'' > 0$  ist, sagt man, daß bei diesem Vorgang Arbeit umkehrbar in Wärme<sup>•</sup> verwandelt worden sei.

Entsprechende Kreisvorgänge lassen sich natürlich auch bilden, wenn die Entropie nicht beteiligt ist. CARNOTSche Kreisprozesse, die sich aus zwei isothermen und zwei adiabatischen, umkehrbaren Teilschritten zusammensetzen, wurden früher trotz ihrer Umständlichkeit viel verwandt, weil sie sich durchrechnen lassen, ohne den Entropiebegriff benutzen zu müssen. Abb. 3.29 zeigt als Beispiel einen CARNOTvorgang für den betrachteten Draht. Wieder entsprechen die beiden umlaufenden Flächen den ineinander „umgewandelten“ Energien  $\sum W'$  und  $\sum W''$ . Das bei allen CARNOTprozessen immer ein Rechteck zeigende Wärmediagramm wird meist weggelassen und  $\sum W'' = \Delta S \cdot \Delta T$  nach der Formel

$$\sum W'' = Q_a \cdot \frac{\Delta T}{T_a} \quad (3.154)$$

berechnet, wobei  $Q_a$  die dem System bei der Temperatur  $T_a$  zuffließende Wärme<sup>•</sup>  $T_a \cdot \Delta S$  bezeichnet. Da bei jedem Umlauf ein Teil Wärme<sup>•</sup>, nämlich  $T_c \Delta S$ , wieder abgegeben und nur der Anteil  $\sum W'' / Q_a = \Delta T / T_a$  in mechanische Arbeit „umgewandelt“ wird, sagt man, daß der CARNOTprozeß einen „Wirkungsgrad“

$$\eta = \frac{\Delta T}{T_a} \quad (3.155)$$

habe. Die gewünschten thermodynamischen Beziehungen erhält man bei einigem Geschick, indem an die bei einem CARNOTvorgang gewonnene Arbeit  $-\sum W'$  etwa anhand des Arbeitsdiagramms berechnet und der „umgewandelten“ Wärme<sup>•</sup>  $\eta \cdot Q_a$  gleichsetzt, wobei in der Tat das Wort Entropie keimmal zu fallen braucht:

$$-\sum W' = Q_a \cdot \frac{\Delta T}{T_a} . \quad (3.156)$$

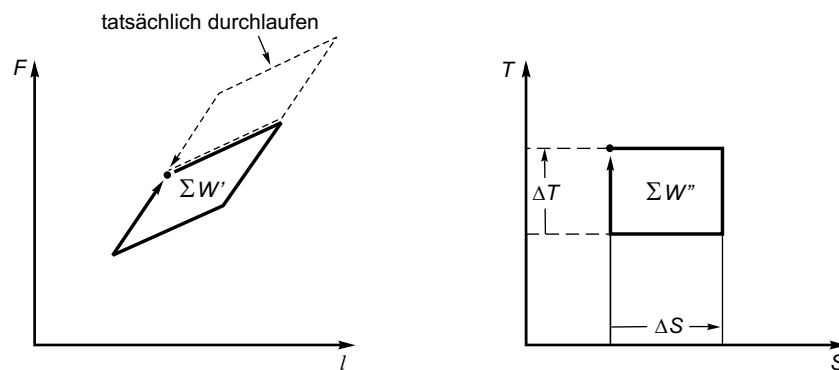


Abb. 3.29: CARNOTScher Kreisprozeß am Draht.

### 3.7.3 Systematischer Rechengang

Um zu zeigen, wie sich die kennengelernten Hilfsmittel im Rahmen der energetischen Betrachtungsweise gezielt einsetzen lassen, wollen wir die im Abschnitt 3.2.3. behandelte Aufgabe, einen gegebenen Koeffizienten  $(du/dv_1)_{v_2 \dots v_n}$  durch bekannte oder leichter meßbare Beiwerte ausdrücken, hier noch einmal wiederholen.

Als vorbereitende Maßnahme schreibt man zunächst die aufgrund des 1. Hauptsatzes geltende Energiebilanz des untersuchten thermodynamischen Systems bei kleinen Änderungen der Arbeitskoordinaten  $x_2 \dots x_n$  an ( $x_1 = S$  wird nicht als Arbeitskoordinate gezählt):

$$dU = dQ + y_2 dx_2 + \dots + y_n dx_n \quad . \quad (3.157)$$

Sind alle Zustandsänderungen umkehrbar, so daß im Inneren sicher keine Entropie erzeugt wird, dann kann aufgrund des 2. Hauptsatzes  $dQ$  durch  $T \cdot dS$  ersetzt werden:

$$dU = T dS + y_2 dx_2 + \dots + y_n dx_n \quad . \quad (3.158)$$

Das ist in unserer Sprechweise die Hauptgleichung eines elastischen Systems. Wie früher ist es für ein planmäßiges Vorgehen vorteilhaft, für die Glieder auf der rechten Seite bzw. die darin enthaltenen Größenpaare eine Rangfolge festzulegen und aus jedem Glied die jeweils „zugänglichere“ Größe  $z_i$  auszuwählen. Die Größen  $z_1 \dots z_n$  sind zusammen als unabhängige Veränderliche zu betrachten.

Die damals formulierte Teilaufgabe a): „Die gegebene Ableitung wird in einen Differentialausdruck zerlegt, in dem nur noch die zugänglicheren Größen im Nenner und in den Indizes auftreten“, wird meist dadurch gelöst, daß man die Differentiale der dort miteinander verknüpften Variablen geschickt umformt. Ein systematischer Weg ist der folgende:

a) Man schreibt zunächst die Differentiale sämtlicher im Ableitungssymbol  $(du/dv_1)_{v_2 \dots v_n}$

vorkommenden Größen an, indem man die  $z_i$  als unabhängige Veränderliche wählt:

$$\begin{aligned} du &= \left(\frac{du}{dz_1}\right)_{z_{\hat{1}}} dz_1 + \dots + \left(\frac{du}{dz_n}\right)_{z_{\hat{n}}} dz_n \quad , \\ dv_1 &= \left(\frac{dv_1}{dz_1}\right)_{z_{\hat{1}}} dz_1 + \dots + \left(\frac{dv_1}{dz_n}\right)_{z_{\hat{n}}} dz_n \quad , \\ &\dots\dots\dots \\ dv_n &= \left(\frac{dv_n}{dz_1}\right)_{z_{\hat{1}}} dz_1 + \dots + \left(\frac{dv_n}{dz_n}\right)_{z_{\hat{n}}} dz_n \quad . \end{aligned} \quad (3.159)$$

b) Da die Differentiale  $dv_2 \dots dv_n$  der im Index stehenden, konstant zu haltenden Größen verschwinden müssen, erhält man auf diese Weise  $n + 1$  Bestimmungsgleichungen für die  $n + 2$  „Unbekannten“  $du, dv_1, dz_1 \dots dz_n$ . Beseitigt man daraus die  $dz_i$  und löst nach  $du$  auf, dann entsteht ein Ausdruck der Form:

$$du = Adv_1 \quad \text{bzw.} \quad \frac{du}{dv_1} = \left(\frac{du}{dv_1}\right)_{v_2 \dots v_n} = A \quad , \quad (3.160)$$

in dem  $A$  aus den Koeffizienten des Gleichgewichtssystems zusammengesetzt ist, also wie gewünscht nur Ableitungen mit den  $z_i$  als unabhängigen Veränderlichen enthält.

Dieses Verfahren mag in der obigen allgemeinen Fassung etwas umständlich scheinen, führt aber oft verhältnismäßig schnell zum Ziel. Einen Anwendungsfall haben wir schon bei der Herleitung der „Einschieberegel“ kennengelernt (vgl. Abschnitt 3.2.1.). Kommen in der gegebenen Ableitung irgendwelche der Hilfsgrößen  $\Psi$  vor, dann zerlegt man ihre Differentiale, ehe man sie nach den  $z_i$  entwickelt, vorher aufgrund der zugehörigen Fundamentalgleichung.

Die frühere Teilaufgabe b): „Alle entstandenen Ableitungen, bei denen die Größe im Zähler einem höherrangigen Paar angehört als die Größe im Nenner, werden gestürzt“, kann gelöst werden, indem man die zu den  $z_i$  gehörige charakteristische Funktion bzw. die entsprechenden MAXWELLSchen Beziehungen heranzieht. Das Verfahren ist im letzten Abschnitt erläutert worden und braucht hier nicht wiederholt zu werden.

Möchte man einzelne im Endergebnis vorkommende Differentialquotienten noch durch andere, möglicherweise besser zugängliche Beiwerte ersetzen, dann kann man wie damals für den neuen Koeffizienten die ganze Prozedur wiederholen und mit den hinzugewonnen Gleichungen die unerwünschten Differentialquotienten zu beseitigen versuchen. Diese Aufgabe stellt sich besonders, wenn im Endergebnis die Entropie auftaucht, die man möglichst durch die Wärmefunktionen auszudrücken sucht. Oft bekommt der an sich durchsichtige Rechengang dadurch ein völlig anderes Gesicht, daß man Zwischenschritte überschlägt, ihre Reihenfolge vertauscht, früher abgeleitete Zwischenergebnisse heranzieht, zusätzliche Hilfsmittel verwendet oder Um- und Nebenwege benutzt.

### 3.7.4 Anwendungsbeispiele

Wir wollen an einem Beispiel, der Berechnung der Ableitung  $(dT/dF)_S$ , den systematischen Gang der Rechnung im einzelnen zeigen. Dieser Koeffizient war uns begegnet, als

wir im Abschnitt 3.3.3. die Temperaturänderung eines Drahtes beim Dehnen bestimmen wollten. Als bekannt sehen wir wie früher den Elastizitätskoeffizienten  $\epsilon$ , den linearen Ausdehnungsbeiwert  $\alpha$  und die spezifische Wärme  $c_F$  an.

a) Vorbereitung:

Aufgrund des 1. Hauptsatzes gilt:  $dU = dQ + Fdl.$

Beachtung des 2. Hauptsatzes ergibt:  $dU = TdS + Fdl.$

Zugängliche Veränderliche (geordnet nach Rang):  $F, T.$

b)  $(dT/dF)_S$  auf  $T, S$  als unabhängige Veränderliche umrechnen:

Anschreiben der Differentiale:

$$dT, \quad dF, \quad dS = \left(\frac{dS}{dF}\right)_T dF + \left(\frac{dS}{dT}\right)_F dT = 0 \quad . \quad (3.161)$$

Auflösen nach  $dT$  und teilen durch  $dF$ :

$$dT = -\frac{\left(\frac{dS}{dF}\right)_T dF}{\left(\frac{dS}{dT}\right)_F}, \quad \left(\frac{dT}{dF}\right)_S = -\frac{\left(\frac{dS}{dF}\right)_T}{\left(\frac{dS}{dT}\right)_F} \quad . \quad (3.162)$$

c) „Stürzen“ der Ableitung  $(dS/dF)_T$ :

Charakterist. Funktion wählen:  $\Psi_{FT}(F, T) = U - TS - Fl.$

Fundamentalgleichung anschreiben:  $d\Psi_{FT} = -SdT - ldF.$

Maxwellsche Beziehung herleiten:  $\left(\frac{dS}{dF}\right)_T = \left(\frac{dl}{dT}\right)_F$

und einsetzen:  $\left(\frac{dT}{dF}\right)_S = -\left(\frac{dl}{dT}\right)_F / \left(\frac{dS}{dT}\right)_F \quad .$

d) Neue Koeffizienten  $c_F, \alpha$  einführen:

$c_F$  wird als der auf die Masse  $m$  bezogene Temperaturkoeffizient der zur konstanten Kraft  $F$  zugehörigen Enthalpie  $\Psi_F(T, F) = U - Fl$  angesehen:

$$c_F = \frac{1}{m} \left(\frac{d\Psi_F}{dT}\right)_F, \quad \alpha = \frac{1}{l} \left(\frac{dl}{dT}\right)_F \quad . \quad (*)$$

$\alpha$  hat bereits die gewünschte Endform;  $c_F$  muß noch – durch Wiederholung der Prozedur, soweit es nötig ist – umgerechnet werden:

Anschreiben der Differentiale (Fundamentalgleichung benutzen!):

$$d\Psi_F = TdS - ldF, \quad dT, \quad dF = 0 \quad . \quad (3.163)$$

Auflösen nach  $d\Psi_F$  teilen durch  $dT$ , multiplizieren mit  $\frac{1}{m}$

$$d\Psi_F = TdS, \quad \left(\frac{d\Psi_F}{dT}\right)_F = T \left(\frac{dS}{dT}\right)_F, \quad c_F = \frac{T}{m} \left(\frac{dS}{dT}\right)_F \quad . \quad (*)$$

Beseitigt man mit Hilfe der beiden zusätzlichen Gleichungen (\*) die unerwünschten Ausdrücke  $(dl/dT)_F$  und  $(dS/dT)_F$ , dann erhält man, dem früheren Ergebnis entsprechend:

$$\left(\frac{dT}{dF}\right)_S = -\frac{lT}{m c_F} \quad . \quad (3.164)$$

Man sieht sofort, daß sich dieses hier ausführlich dargestellte Verfahren bei einiger Übung und einigen Vorkenntnissen beträchtlich verkürzen läßt. So kann man den ganzen letzten Teil einsparen, wenn man schon weiß, daß und wie sich  $c_F$  als Entropieableitung schreiben läßt. Zum Abschluß sei der häufiger auftauchende Volumen- bzw. Druckkoeffizient der Wärmefunktion  $U(V, T)$  bzw.  $H(p, T)$  unter Verwendung der in Abschnitt 3.7.1. aufgestellten MAXWELLSchen Beziehungen (Rückgriff auf frühere Ergebnisse!) auf eine solche gestraffte Weise hergeleitet:

$$\begin{aligned} \left(\frac{dU}{dV}\right)_T &= \left(\frac{d(TdS - pdV)}{dV}\right)_T = T \left(\frac{dS}{dV}\right)_T - p \left(\frac{dV}{dV}\right)_T = T \left(\frac{dp}{dT}\right)_V - p \\ \left(\frac{dH}{dp}\right)_T &= \left(\frac{d(TdS + Vdp)}{dp}\right)_T = T \left(\frac{dS}{dp}\right)_T + V \left(\frac{dp}{dp}\right)_T = -T \left(\frac{dV}{dT}\right)_p + V \end{aligned} \quad (3.165)$$

# Kapitel 4

## Chemische Thermodynamik

Der Bereich der Physik, der sich mit der makroskopischen Beschreibung stofflich veränderlicher Systeme befaßt, trägt den Namen „chemische Physik“ oder „chemische Thermodynamik“. Dieses Gebiet läßt sich in Begriffsbildung und formalem Aufbau ähnlich wie die in Abschnitt 2 kennengelernte Wärmelehre entwickeln. Die wichtigsten, Entropie- und Temperatur entsprechenden Größen sind Stoffmenge und Stoffpotential; mit ihnen werden wir uns als erstes zu beschäftigen haben.

### 4.1 Vorbetrachtung

Unter einem Stoff werden wir im allgemeinen eine einheitliche, durch eine chemische Formel beschreibbare Substanz verstehen, die durch gewisse Eigenschaften wie Farbe, Dichte, Löslichkeit, Schmelzpunkt, Emissions- und Absorptionsspektren, reaktives Verhalten usw. gekennzeichnet ist. Die uns umgebenden Dinge kann man sich in der Regel aus derartigen Stoffen zusammengesetzt denken, die in wechselnden Mengen, gleich- oder ungleichmäßig in ihnen verteilt sind. Nur selten besteht ein Gegenstand nahezu aus einem einzigen Stoff, wie ein Stück Kandiszucker oder ein Kupferdraht, meist liegen Gemische vor.

In einfachen Fällen ist ein Körper in allen seinen Teilen einheitlich, wofür eine Luftblase, ein Wassertropfen, ein Trinkglas, ein Smaragd Beispiele sind, oder er zerfällt in eine Anzahl verschiedener, in sich aber wieder gleichförmiger Bereiche wie ein aus Feldspat-, Quarz- und Glimmerkörnern gebildeter Granitblock, ein Stahlträger, der aus einem mikroskopisch feinen Gemenge von Eisen- und Eisencarbid-Kristalliten besteht, oder wie eine Kupfermünze als einem Gefüge unterschiedlich gerichteter, chemisch aber einheitlicher Kristallkörner. Daneben kommen Körper vor, etwa eine Zelle, ein Blatt, ein Holzklötzchen, die bis in submikroskopische Bereiche verwickelt geliedert und zusammengesetzt sind, oder solche, deren Beschaffenheit sich von Ort zu Ort stetig ändert, wie die bunten Achate oder die nach oben immer dünner und relativ wasserstoffreicher werdende Lufthülle.

Die Körper sind nun keineswegs unveränderlich, sondern tauschen mehr oder weniger langsam Materie mit der Umgebung aus. Die Stoffe, besonders die leichter flüchtigen, neigen nämlich wie die Entropie dazu, die umgebenden Gegenstände zu durchdringen und

sich über den ganzen verfügbaren Raum bis zu einem Gleichgewicht zu verteilen, wenn auch mit viel geringerer Geschwindigkeit und oft nur in unmerklichen Konzentrationen. So nehmen Holz, Gewebe, Ziegel in feuchter Umgebung Wasser auf und verlieren es wieder an einem trockenen Ort. In geschlossenen Räumen gleicht sich die unterschiedliche Feuchte der einzelnen Gegenstände wie die Temperatur aus (Abb. 4.1). Legt man z.B. in eine Zwiebacktüte eine Scheibe frisches Brot, dann ist diese Scheibe nach einigen Tagen hart und spröde geworden, während umgekehrt ein Zwiebackstück, zusammen mit frischem Brot gelagert, weich und biegsam wird. Die Luft – genauer Stickstoff und Sauerstoff – verhält sich ähnlich wie Wasser. Der luftgesättigte Zustand der uns umgebenden Gegenstände ist der übliche. Ausgekochtes, luftarmes Wasser nimmt beim Stehen langsam wieder Gas aus der Umgebung auf. Ist dagegen zuviel Luft gelöst, dann wird sie ausgeschieden wie etwas aus frisch gezapftem Leitungswasser, das sich häufig durch ausperlende Bläschen trübt und die Gefäßwände bald mit Glasperlen überzieht. Bier wird im offenen Glase schal, weil das im Überschuß gelöste Kohlendioxid in die Atmosphäre entweicht, und stark riechende Nahrungsmittel übertragen allmählich ihren Geruch auf andere Güter, mit denen sie zusammen gelagert werden. Selbst kristallisierte, kompakte Körper sind nicht undurchdringlich. So kann ein Eisenstab durch mehrtägiges Glühen in Holzkohle- oder Graphitpulver bis zu 1% seines Gewichtes mit Kohlenstoff angereichert und in einer oxidierenden Flamme wieder entkohlt werden.

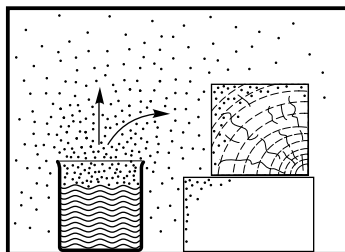


Abb. 4.1: Feuchtigkeitsverteilung in geschlossenen Räumen.

Die durch eine bestimmte Materieschicht, sei sie fest, flüssig oder gasförmig durchgesetzte Menge eines Stoffes kann je nach seiner Art außerordentlich verschieden sein. Polyäthylen läßt beispielweise Wasser etwa tausendmal schlechter durch als das ähnlich hochsiedende n-Heptan, so daß man zwar wäßrige Lösungen in solchen Gefäßen aufbewahren kann, nicht aber Benzin, daß im Laufe von Tagen deutlich verschwindet. Ähnlich stellt eine Seifenhaut einen rund hundertfach höheren Widerstand für Stickstoff dar als für Kohlendioxid. Extreme Unterschiede findet man bei einer Luftschicht über einer Salzlösung, die von Wasser leicht durchquert werden kann, für ein schwer flüchtiges Salz aber so gut wie unüberwindlich ist.

Ist ein Körper homogen, dann verteilt sich ein eingedrungener Stoff nach hinreichend langer Zeit gleichmäßig über das ganze Volumen. Das Fassungsvermögen für Fremdstoffe schwankt allerdings wie die Durchlässigkeit in ungeheuer weiten Grenzen. 1 l zimmerwarmes Wasser vermag einerseits eine unbegrenzte Menge Ethanol aufzunehmen, mit dem

es ja vollständig mischbar ist, oder 500 l Chlorwasserstoffgas bei 1 bar, löst aber auf der anderen Seite nur ungefähr  $10^{-3}$  mm<sup>3</sup> Kalkstein oder sogar nur  $10^{-10}$  mm<sup>3</sup> Silbersulfid, ein mit Lichtmikroskopen nicht mehr erkennbares Stäubchen.

Die Stoffe sind in ihrer Menge nicht unveränderlich, sondern sie können ineinander umgewandelt oder in eine geringe Zahl von Grundstoffen, die Elemente, zerlegt und daraus auch wieder aufgebaut werden. Bei den gewöhnlichen chemischen Umsetzungen bleibt die Menge der Grundstoffe erhalten, das heißt, daß man sie unter sonst gleichen Bedingungen in genau denselben Anteilen wiedergewinnt, wenn man ein Stoffgemisch vor oder nach einer Umsetzung zerlegt. Jedoch zeigen die Vorgänge in den Kernreaktoren und Teilchenbeschleunigern, daß auch die Elemente ineinander überführbar sind und sich etwa vollständig (einschl. der Neutronen!) in Wasserstoff aufspalten oder aus ihm zusammensetzen lassen, wobei auch hier die Menge des zugrunde liegenden Wasserstoffs stets konstant bleibt. Letztlich kann man also die Stoffumwandlungen als bloße Zustandsänderungen einer im Grunde einheitlichen Materie deuten, wenn man es möchte.

## 4.2 Stoffmenge

Da verschiedene Maße für die Stoffmenge gebräuchlich sind, wollen wir uns zunächst unabhängig von den vorgegebenen Größen überlegen, welche Eigenschaften wir von der gesuchten Veränderlichen erwarten.

Es scheint vernünftig zu sein, zu fordern, daß die Menge eines Stoffes innerhalb eines gegebenen Raumbereiches nur dadurch wechseln kann, daß von diesem Stoff Teile nach außen abgegeben oder von dorthier aufgenommen, oder aber durch chemische Umsetzung verbraucht oder gebildet werden. Allein durch Verlagern, Erwärmen, Verdichten, Aufteilen, Abtrennen von Begleitsubstanzen usw. soll sich die Menge nicht verändern. Wenn wir an diesen Eigenschaften nicht festhalten, dann scheiden gewisse Mengenmaße von vornherein aus, so das Volumen, das im Alltagsleben gern benutzt wird – man spricht etwa von einem Festmeter Holz, einem Liter Wasser, einem Kubikmeter Gas usw. –, aber strenggenommen auch die Masse  $m$ , die wegen der EINSTEINSchen Beziehung

$$E = mc^2 \tag{4.1}$$

( $E$  = Energieinhalt,  $c$  = Lichtgeschwindigkeit) auch dann anwächst, wenn an einem Stoffbereich lediglich Arbeit verrichtet wird. Da die Abweichungen jedoch bei den gewöhnlichen Zustandsänderungen weit unterhalb der üblichen Meßgenauigkeit liegen, hat sich dieses Maß in Wissenschaft und Wirtschaft trotzdem weitgehend eingebürgert. Aber so ganz befriedigt es nicht, wenn man bedenkt, daß die Masse von 1 cm<sup>3</sup> Wasser beim Erwärmen um 1 Grad zwar nur um  $5 \cdot 10^{-14}$  g wächst, daß dieser Zuwachs aber immerhin der Masse von rund einer Milliarde Wassermolekeln entspricht.

Die Annahme, daß zwei Mengen desselben Stoffes einander gleich sind, wenn sie unter denselben äußeren Bedingungen wie Gestalt des Bereiches, Druck, Temperatur, Feldstärken usw. den gleichen Raum beanspruchen oder gleich schwer sind, ist einleuchtend. Um eine

irgendwo vorhandene Stoffmenge zu messen, würde es genügen – ähnlich wie wir es im Falle der Entropie gemacht haben –, den Stoff unter einheitlichen Bedingungen in lauter gleiche Gefäße abzufüllen oder in gleiche Stücke zu zerlegen und die Teile zu zählen. Dabei kann grundsätzlich jede beliebige Menge als Einheit festgesetzt werden, vorausgesetzt nur, daß sie sich für einen gegebenen Stoff auf irgendeine Weise eindeutig kennzeichnen läßt. Die übliche Angabe von Gasmengen in „Normalkubikmetern“ fußt im Grunde auf einem solchen Verfahren

Es gibt nun wegen der atomistischen Struktur der Materie eine natürliche Stückerung, die Atome oder besser die durch die chemische Formel eines Stoffes beschriebenen, sich stets wiederholenden Atomgruppen. Es liegt daher nahe, diese „Teilchen“ als Einheit festzusetzen. Dadurch würden zugleich die Begriffe Stoffmenge und Teilchenzahl zusammenfallen. Das in der Chemie übliche Mengenmaß stimmt mit dem übrigen Vorschlag überein, wenn man das „Mol“ wie Dutzend oder Schock als Zählereinheit auffaßt, definiert durch die Gleichung, in der rechts die sogenannte LOSCHMIDTSche Zahl steht:

$$1 \text{ mol} = 0.6023 \cdot 10^{24} \text{ Stück}, \quad (4.2)$$

oder genauer durch die Forderung, daß 12 g des reinen Kohlenstoffisotops mit der Massenzahl 12 gerade „1 mol Atome“ enthalten soll. Da man in einer gegebenen Probe die Atome oder Atomgruppen tatsächlich unmittelbar oder auf Umwegen zählen kann, ist die nach dieser Vorschrift definierte Stoffmenge  $n$  grundsätzlich eine meßbare Größe. Unser Meßverfahren ist jedoch grundsätzlich unabhängig davon anwendbar, ob wir etwas vom Dasein der Atome wissen oder nicht.

Sieht man die Materie als gleichwertig an, dann befriedigt diese Definition nicht. Folgerichtig müßten alle Substanzen zunächst in einen einheitlichen stofflichen Zustand gebracht werden, etwa den des Wasserstoffs, dessen Menge dann zu bestimmen wäre, zum Beispiel, indem man wie oben die Atome abzählt. Als Maß für den Materieinhalt eines Körpers erhielte man hierdurch die Anzahl der in ihm vorkommenden Kernbausteine, kurz seine Massenzahl. Ausgedrückt in „mol“ würde der Zahlenwert dieser Größe nahezu mit der Massenangabe in Gramm übereinstimmen. Genauer wöge „1 mol Materie“ in der Gestalt des Wasserstoffs 1.008 g, als Graphit 1.000 g und als Eisen 0.999 g. Nach diesem Meßverfahren gäbe es für die Materie wie für die elektrische Ladung – Antimaterie zählte negativ – einen Erhaltungssatz; kennzeichnet man dagegen ihre Menge durch die Masse, also in gewisser Weise im Energiemaß, dann sind wegen der Einsteinschen Beziehung Materie und Energie als ineinander umwandelbar anzusehen. Wir finden hier also ähnliche Verhältnisse vor, wie wir sie schon beim Wärmebegriff kennengelernt haben.

### 4.3 Stoffpotential

Wir haben anfangs erwähnt, daß die Ausbreitung der Stoffe an thermische Vorgänge erinnert. Wegen der Ähnlichkeit des Verhaltens, das frühere Forscher sogar dazu verleitete,

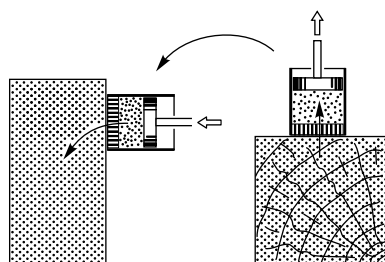


Abb. 4.2: Transportarbeit und Stoffpotential.

von einem Wärmestoff zu sprechen, liegt es nahe, sich bei der Beschreibung das fertige Begriffssystem für die Wärmeerscheinungen als Vorbild zu nehmen.

### 4.3.1 Energie und Potential

Daß ein Körper verschiedene Substanzen mit den umliegenden Gegenständen auszutauschen vermag, ist uns bereits bekannt. Um einen Stoff gezielt zu übertragen, könnte man etwa im Falle der Entropie einen Kolbenprober benutzen. Wird nun mit einem solchen Gerät eine kleine Menge  $dn$  irgendeiner Substanz von einem Körper auf einen anderen befördert – zum Beispiel Wasser etwa als Dampf von einem trockenen Holzklötz auf einen feuchten Ziegelstein (Abb. 4.2) –, so kostet dies Arbeit. Diese Hubarbeit läßt sich vollständig zurückerhalten, wenn man alle Verluste durch Reibung oder andere entropieerzeugende Vorgänge umgeht. Das kann man erreichen, wenigstens im Gedankenversuch, indem man auf Umkehrbarkeit aller Teilschritte achtet.

Um nur den Aufwand  $dW$  für den betrachteten Stoff selbst zu erfassen, dürfen wir selbstverständlich nur ihn allein übertragen und müssen alle Nebenarbeiten vermeiden. Insbesondere dürfen nicht gleichzeitig andere Substanzen mitverschoben und auch keine Entropie, keine frei beweglichen Ladungen und ähnliches mitbefördert werden, noch darf man die Körper verformen. Wir sind sicher, daß wir keinen Parameter oder keinen Bestandteil übersehen haben, wenn ein Körper nach einer solchen Stoffentnahme immer in denselben Zustand zurückkehrt, sofern ihm nur die gleiche Stoffmenge wieder zugeführt wird. Praktisch könnte die Übertragung so aussehen, daß man eine Probe des fraglichen Stoffes durch eine nur für ihn durchlässige, starre Wand aus dem einen Körper abzieht und sie durch eine ähnliche Wand in den anderen hineindrückt, wobei die am Kolbenprober verrichtete Arbeit  $dW$  gemessen wird. Leider gibt es keine stoffdurchlässigen Wände, die gleichzeitig die Entropie zurückhalten. Wir können uns jedoch leicht dadurch helfen, daß wir die mitgeflossene Entropie nachträglich zurückschaffen und die dabei wiedergewonnene Arbeit vom ursprünglichen Meßwert abziehen. Ähnlich könnten wir natürlich auch mit versehentlich mitgeströmten Begleitstoffen verfahren.

Wegen der Energiehaltung kann  $dW$  nicht davon abhängen, ob wir den Stoff in einem Schritt oder auf Umwegen über weitere Körper, mit dem Kolbenprober oder einem anderen Hilfsmittel übertragen. Daher können wir schlechthin davon sprechen, daß eine kleine



Grundsätzlich könnte man den Energiezuwachs  $dE$  eines Körpers während einer Stoffaufnahme  $dn$  wegen der EINSTEINSchen Beziehung  $E = mc^2$  aus dem durch Wägung bestimmbareren Massenzuwachs  $dm$  berechnen und damit das Stoffpotential  $r = dE/dn$  absolut ermitteln. Damit jedoch  $dE$  mit der über den Kolbenprober insgesamt zugeführten Energie übereinstimmt, die wir laut Vorschrift allein zu messen haben, darf der Körper keine Energie an anderen Stellen abgeben oder aufnehmen, was man durch Konstanthalten des Volumens, des Entropieinhaltes, der Mengen aller übrigen im Körper vorkommenden Substanzen usw. erreichen kann:

$$r = \left( \frac{dE}{dn} \right)_{SVn'n''...} . \quad (4.6)$$

Die Beziehung zeigt übrigens, daß  $r$  (für ruhende und von äußeren Feldern freie Materiebereiche) mit dem chemischen Potential  $\mu$  der herkömmlichen Thermodynamik übereinstimmt. Dieses Verfahren führt aber nicht zum Ziel, weil man die Massen auf etwa 10 bis 15 Stellen genau messen müßte, um noch die kleinen für das stoffliche Geschehen wichtigen Potentialunterschiede zu erfassen, wie die Zahlenbeispiele im übernächsten Abschnitt zeigen.

### 4.3.2 Ausbreitungsbestreben

Die Stoffpotentiale haben recht anschauliche Eigenschaften, die denen der Temperatur ähneln. Sie sind zunächst ein Maß dafür, wie schwierig ein betrachteter Stoff einem Körper zuzuführen ist. Je größer der Potentialunterschied zwischen zwei Orten ist, desto aufwendiger ist die Übertragung. Am einfachsten ist es, sich  $r$  als eine Art Spannung vorzustellen, die den betreffenden Stoff im Raum zu verteilen strebt und gegen die die Arbeit  $r \cdot dn$  verrichtet werden muß, wenn man eine kleine Menge  $dn$  in den Körper hineinzu drücken sucht:

$$dW = r \cdot dn . \quad (4.7)$$

Die Arbeit wollen wir zum Unterschied zu entsprechenden mechanischen  $-p \cdot dV$ , thermischen  $T \cdot dS$ , elektrischen  $\varphi \cdot dQ$  usw. „chemisch“ nennen, da sie den Körper stofflich verändert. Sie darf nicht mit der Hubarbeit verwechselt werden.

$r$  ist, wie schon angedeutet, die treibende Kraft für die Diffusions- und Strömungsvorgänge und mißt gleichsam die Stärke des Ausbreitungstriebes. Solange nämlich „Trieb“ oder Potentialunterschiede bestehen, kann durch Stoffverschiebung von Orten mit höheren  $r$ -Werten zu solchen mit niedrigeren Energie freigesetzt werden (Abb. 4.4), während für die entgegengesetzte Bewegung umgekehrt Arbeit notwendig wäre. Der erste Vorgang läuft freiwillig ab, indem die entbundene Energie durch Entropieerzeugung aufgezehrt wird, dagegen ist der zweite Vorgang nur durch äußeres Eingreifen möglich. Je größer der Potentialunterschied ist, je kräftiger also der Antrieb, desto stärker ist der Stoffstrom, desto mehr Arbeit wird aber auch verschlissen. Die Geschwindigkeit der Prozesse hängt allerdings außer von Triebkräften auch von den zu überwindenden Widerständen ab, die außerordentlich verschieden und so hoch sein können, daß vor einer Bewegung auch über

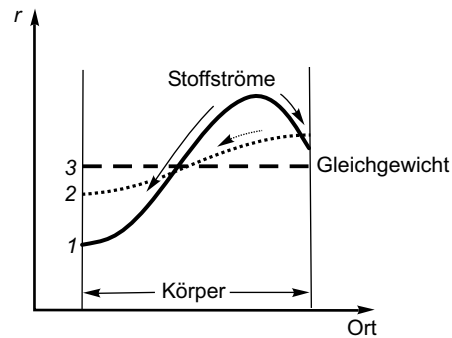


Abb. 4.4: Stoffströme und das chemische Potential.

lange Zeiten nichts zu erkennen ist. Will man Arbeitsverluste vermeiden, dann muß man die Widerstände möglichst klein und die Stoffe möglichst langsam wandern lassen, so daß die Ströme praktisch antriebslos fließen. Eine Potentialstufe darf ein Stoff nicht „herunterfallen“, sondern er muß „heruntergehoben“ und die dabei freiwerdende Energie aufgefangen werden. Gleichgewicht herrscht, wenn alle Potentialunterschiede ausgeglichen sind, der Ausbreitungstrieb eines Stoffes also überall gleich ist, jedenfalls soweit nicht Trennwände oder zu tiefe Temperaturen Diffusion und Strömung hemmen und nicht irgendwelche anderen energieliefernden Vorgänge im Spiele sind:

$$r = \text{const} \quad \text{Gleichgewichtsbedingung.} \quad (4.8)$$

Aufgrund der Spannungsvorstellung ist das Verhalten des Wassers in einem feuchten Raum leicht zu verstehen. Solange das Wasserpotential in der Luft höher ist als in den angrenzenden Gegenständen, nehmen diese noch Feuchtigkeit auf, beginnen sie aber wieder zu verlieren, sobald das Potential darunterliegt.

$$\begin{array}{ll} r_{\text{innen}} < r_{\text{außen}} & \text{Zustrom,} \\ r_{\text{innen}} > r_{\text{außen}} & \text{Abstrom.} \end{array} \quad (4.9)$$

Ähnliches gilt für Stickstoff, Sauerstoff, Kohlendioxid, wenn sie sich in Wasser lösen und sich daraus wieder ausscheiden, oder für die Auf- und Entkohlung glühenden Eisens. Überschichtet man Wasser mit Äther, dann beginnen beide Stoffe einander zu durchdringen (Abb. 4.5). Die Ausbreitungstrieb sind ausgewogen, also sowohl das Wasser- wie das Etherpotential überall gleich, wenn die obere Schicht gut 1% Wasser und die untere knapp 8% Ether aufgenommen hat, so daß der Vorgang dann zum Stillstand kommt.

Je mehr Stoff einem Körper zugeführt wird, desto höher steigt das zugehörige Potential oder bleibt unter besonderen Umständen allenfalls konstant:

$$\frac{dr}{dn} \geq 0 \quad . \quad (4.10)$$

Im entgegengesetzten Falle würde das Verhalten unstabil werden: Zwischen zwei Teilen eines Körpers herrschte unter solchen Bedingungen wie auch sonst Gleichgewicht, wenn die

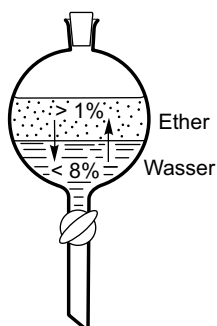


Abb. 4.5: Verteilungsgleichgewicht.

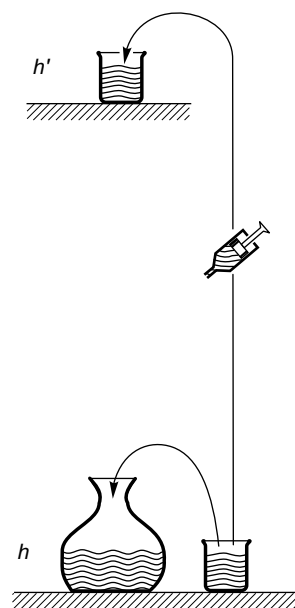


Abb. 4.6: Wassertransport - Heben.

$r$ -Werte gleich wären. Geriete aber durch eine kleine Störung zufällig etwas mehr Stoff auf die eine Seite und erniedrigte dadurch dort den „Trieb“, dann müßten zwangsläufig wegen des entstandenen Gefälles weitere Mengen nachströmen und das Ungleichgewicht noch verstärken, bis schließlich die andere Seite ganz entleert wäre oder bis von einem gewissen Gehalt an das angenommene Verhalten  $dr/dn < 0$  nicht mehr gälte. Der Körper zerfiel also von selbst in lauter solche Bereiche, für die unsere anfängliche Behauptung zutrifft. Der stets positive, allerdings kaum benutzte Kehrwert  $dn/dr$  der erwähnten Ableitung entspricht, nebenbei bemerkt, ganz den Entropie- und Ladungskapazitäten.  $(dS/dT)_x$  und  $(dQ/d\varphi)_x$ , und wird genau wie diese von den gewählten Nebenbedingungen ( $x$ ) beeinflusst werden:

$$\left(\frac{dn}{dr}\right)_x \quad \text{„Stoffkapazität“}. \quad (4.11)$$

### 4.3.3 Wasser als Zahlenbeispiel

Anders als bei Temperaturgraden verbinden wir mit den Zahlenangaben für die Stoffpotentiale keine Vorstellung, weil diese Größen im Alltagsleben nicht benutzt werden. Um die Lücke etwas zu schließen, betrachten wir als Beispiel den uns vertrautesten Stoff, das Wasser, in verschiedenen Körpern. 1 mol reines Wasser hat unter Zimmerbedingungen die Masse  $M_m = 18$  g, beansprucht den Raum  $V_m = 18$  cm<sup>3</sup> und enthält die Entropie  $S_m = 66$  J/K.

#### a) Unterschiedliche Gestalt und Höhenlage (Abb. 4.6)

Um eine Wassermenge  $dn$  mit der Masse  $M_m \cdot dn$  vom unteren Gefäß ins obere oder vom rechten ins linke zu heben, benötigt man die Arbeit  $dW = M_m \cdot dn \cdot g \cdot \Delta h$ , wo-

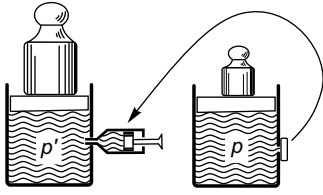


Abb. 4.7: Wassertransport - Druck.

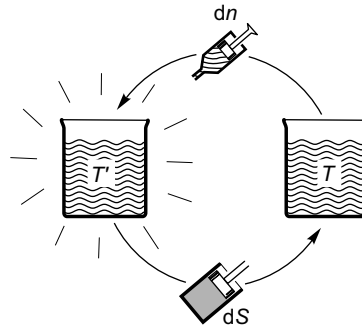


Abb. 4.8: Wassertransport - Temperatur.

bei  $\Delta h$  im ersten Fall endlich, im zweiten Null ist. Da wir das Wasser als rein und die Temperatur als gleich annehmen, braucht man keine „halbdurchlässigen“ Wände, um irgendwelche Begleitstoffe zurückzuhalten, und kann auf die Rückbeförderung der Entropie verzichten. Als Potentialunterschied  $\Delta r = dE_{II}/dn - dE_I/dn = dW/dn$  erhalten wir unabhängig von Größe und Gestalt der Körper

$$\Delta r = M_m \cdot g \cdot \Delta h \quad . \quad (4.12)$$

Bei einer Höhenabweichung von 1 m ist  $\Delta r \approx 0.00018$  kJ/mol.

b) Unterschiedlicher Druck (Abb. 4.7)

Entziehen wir dem rechten Gefäß die Wassermenge  $dn$  mit dem Volumen  $V_m \cdot dn$  und drücken sie in das linke, dann haben wir die Arbeit  $dW = -p \cdot V_m \cdot dn + p' \cdot V_m \cdot dn$  aufzuwenden, solange die Drücke nicht zu hoch sind und wir daher  $V_m$  als konstant ansehen können. Andernfalls muß die Verdichtungsarbeit  $dW'$  an der Probenmenge  $dn$  beim Übergang vom Druck  $p$  nach  $p'$  berücksichtigt werden. Um die Entropie brauchen wir uns wieder nicht zu kümmern. Auch das die Wasserkörper ihr Volumen ändern, sich also verformen und damit Energie an die Gewichte abgeben oder von dorthier aufnehmen, ist für die Arbeitsmessung belanglos, solange die Wand der Entnahmestelle selbst starr bleibt. Damit wird

$$\Delta r = V_m \cdot \Delta p \quad . \quad (4.13)$$

Für eine Druckabweichung um 1 bar ist  $\Delta r \approx 0.0018$  kJ/mol.

c) Unterschiedliche Temperatur (Abb. 4.8)

Wir entnehmen rechts die Wassermenge  $dn$ . Hierbei strömt die Entropie  $S_m \cdot dn$  mit. Nun dürfen wir kaltes und warmes Wasser nicht mischen, da der Vorgang nicht umkehrbar ist. Um daher die Temperatur der Probe von  $T$  auf  $T'$  zu heben, geben wir etwa mit einem gasgefüllten Kolbenprober aus dem heißeren Gefäß eine kleine Entropiemenge  $dS'$  hinzu, wobei die Arbeit  $dW'$  gewonnen wird. Danach kann man das Wasser vorsichtig in den linken Behälter einfließen lassen. Entgegen unserer Meßvorschrift ist damit aber zugleich die Entropie  $S_m \cdot dn$  von rechts nach links befördert worden. Beim

Rücktransport ist die Arbeit  $-S_m \cdot dn \cdot \Delta T$  zu verrichten. Wenn die Temperaturunterschiede klein sind, ist  $dW'$  vernachlässigbar, und der gesamte Aufwand beträgt  $dW = -S_m \cdot \Delta T \cdot dn$ , so daß für  $\Delta r$  gilt

$$\Delta r = -S \cdot \Delta T \quad . \quad (4.14)$$

Für Temperaturabweichungen im 1 K ist  $\Delta r \approx -0.066$  kJ/mol.

d) Unterschiedliche chemische Umgebung (Abb. 4.9)

Gegenüber dem Wert in einem Glase Wasser ist das Potential in Luft mit einer relativen Feuchtigkeit von 60 ... 70%, wie man sie in einem Wohnzimmer vorfindet, um rund 1 kJ/mol, in frischem Zwieback um etwa 3 kJ/mol und in konzentrierter Schwefelsäure als einem stark wasserentziehenden Mittel um 23 kJ/mol niedriger. Frisches Brot, wo das Potential nahezu mit dem Wert im Wasserglase übereinstimmt, wird also austrocknen, wenn man es an der Zimmerluft liegen läßt, während ein Stück Zwieback durch Wasseraufnahme seine Knusprigkeit verliert.

e) Absolutwert

Drückt man in einen  $1 \text{ cm}^3$  großen Wasserwürfel  $10^{-3}$  mol Wasser hinein, während man die Höhenlage, das Volumen, den Entropiegehalt usw. konstant hält, dann steigt die Masse um  $m = 18.0153 \dots \text{ mg}$  und somit die Energie um  $\Delta E = \Delta m \cdot c^2 = 1.62 \cdot 10^{12} \text{ J}$ .  $r$  beträgt daher absolut rund  $1.62 \cdot 10^{12}$  kJ/mol.

Unser Ergebnis, daß kaltes Wasser ein höheres Potential hat als warmes, sich also stärker auszubreiten sucht, widerspricht anscheinend der Erfahrung, daß feuchte Kleider am Ofen trocknen und sich das verdunstende Wasser an den kalten Fensterscheiben niederschlägt. Man bedenke aber, daß in diesen Fällen wegen der Temperaturunterschiede dem Stoffstrom ein Entropiestrom überlagert ist, der sehr wohl die Energie zu liefern vermag, um die Stoffe entgegen dem Potentialgefälle zu befördern.

## 4.4 Kopplung von Stoffzufuhr mit anderen Vorgängen

Ein Gegenstand, dem ein Stoff zugeführt wird, vergrößert meist seinen Raum-, Energie- und Entropieinhalt. Er kann sich aber auch krümmen, verdrillen, einen anderen Stoff auf-

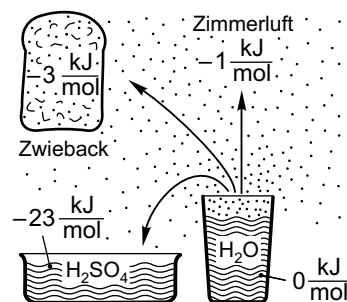


Abb. 4.9: Wassertransport - Umgebung.

nehmen oder abgeben, den Ladungszustand ändern und ähnliches. Mit der Beschreibung solcher Vorgänge wollen wir uns im folgenden befassen.

#### 4.4.1 Raum und Entropieanspruch eines Stoffes „Molmasse“

Ein Gelatinewürfel, ein Holzklötzchen, ein Granitblock quellen beim Durchfeuchten und schrumpfen beim Trocknen. Man kann diese Volumenänderungen auf den Platzbedarf des Wassers innerhalb des betreffenden Körpers zurückführen. Fügt man nun einem Liter konzentrierter und der gleichen Menge halbkonzentrierter Schwefelsäure 1 cm<sup>3</sup> Wasser hinzu, dann wächst das Volumen im ersten Fall um 0.48, im zweiten um 0.97 cm<sup>3</sup>. Offenbar beansprucht also Wasser, selbst wenn Temperatur und Druck gleich bleiben, nicht immer denselben Raum, so daß eine genauere Definition dieses Begriffes notwendig ist.

Es liegt nun nahe, als Raumbedarf oder Raumanspruch einer Stoffmenge in einem Körper das Volumen aufzufassen, um das sich dieser bei der Zugabe des Stoffes ausdehnt. Wenn man etwas strenger vorgehen will, wird man nur kleine Zufuhren  $dn$  gestatten, damit sich die Zusammensetzung des Körpers nicht so stark ändert, und wird später den winzigen Volumenzuwachs  $dV$  auf eine handliche Stoffmenge, etwa ein Mol, umrechnen  $V_m = dV/dn$ . Die Größe  $V_m$  bezeichnet man als (partielles molares) Volumen des Stoffes im Körper. Der Index  $m$  soll an das Wort „molar“ erinnern. Wir wollen die Bedingungen, unter denen diese ganze Prozedur vorzunehmen ist, noch etwas genauer fassen. Wir werden verlangen, damit durch Wärmeausdehnung, Kompressibilität, Elektrostriktion und dergleichen keine Fehler entstehen, daß Druck, Temperatur, Feldstärken usw. konstant gehalten werden und daß nicht gleichzeitig von anderen Stoffen etwas zugeführt wird. Wir definieren daher endgültig

$$V_i \equiv \left( \frac{dV}{dn_i} \right)_{pT \dots n_j}, \quad (4.15)$$

wobei der Index  $i$  das allgemeine  $m$  ersetzen kann, um den Stoff näher zu kennzeichnen, den wir gerade im Auge haben.  $n_j$  steht für die Mengen aller übrigen Stoffe.

Zu beachten ist, daß der Raumanspruch auch negativ werden kann, nämlich falls das Gesamtvolumen ausnahmsweise sinkt, wenn ein Stoff in einen Körper eindringt. Um  $V_m$  abzuschätzen, kann man davon ausgehen, daß 1 mol Atome im kondensierten Zustand etwa 10 cm<sup>3</sup> beanspruchen, im Gaszustand unter Zimmerbedingungen etwa das Tausendfache. Bei einem homogenen Materiebereich, der nur aus einer einzigen Substanz besteht, ergibt sich der Raumbedarf eines Mols dieser Substanz einfach aus dem Quotienten aus gesamtem Volumen  $V$  und der darin enthaltenen Stoffmenge  $n$ , weil unter den oben angegebenen Bedingungen  $V \sim n$  ist:

$$V_m = \frac{V}{n} \quad \text{für reinen Stoff.} \quad (4.16)$$

Wie der Rauminhalt wächst in der Regel auch der Entropieinhalt eines Körpers, wenn er einen Stoff aufnimmt, und zwar nicht nur um den zufällig in der zugegebenen Materie enthaltenen Anteil, sondern es muß in der Regel darüber hinaus noch zusätzlich Entropie ausgetauscht werden, damit die Temperatur nicht ansteigt oder absinkt. Löst man

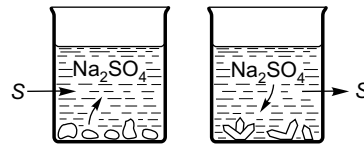


Abb. 4.10: Entropieabhängigkeit der Löslichkeit.

zum Beispiel einen Teelöffel Glaubersalz ( $\text{NaSO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ), Natrium- oder Kaliumnitrat in einem Glas Wasser, dann wird die Lösung so kalt, daß das Glas beschlägt. Um die Temperatur zu halten, muß hier Entropie aus der Umgebung aufgenommen werden. Sie wird wieder abgegeben, wenn sich die Salze etwa aus einer übersättigten Lösung ausscheiden, die sich dabei merklich erwärmt (Abb. 4.10). Ein Stoff enthält in einem Körper und bezogen auf 1 mol, einen anderen Entropieanteil  $S_m$  als in reinem Zustand. Die Größe  $S_m$  bzw.  $S_i$ , die (partielle molare) Entropie des  $i$ -ten Stoffes, erklären wir ganz entsprechend wie  $V_i$  durch die Gleichung:

$$S_i \equiv \left( \frac{dS}{dn_i} \right)_{pT \dots n_i} \quad (4.17)$$

Bei einem homogenen, aus einem Stoff bestehenden Materiebereich ist  $S_m$  ähnlich wie  $V_m$  durch den Quotienten aus Gesamtentropie  $S$  und Gesamtmenge  $n$  gegeben:

$$S_m = \frac{S}{n} \quad \text{für reinen Stoff,} \quad (4.18)$$

und läßt sich grob aus  $V_m$  und den früheren Angaben über die Entropiedichte abschätzen. Verdampft man einen Stoff und mischt ihn mit anderen Substanzen, dann wächst  $S_m$  stark an.

Ähnlich können wir natürlich auch den Energiezuwachs  $dE$  eines Körpers während der Zufuhr einer Stoffmenge  $dn$  dieser zuordnen und eine (partielle molare) Energie  $E_i$  einer Substanz innerhalb eines Materiebereiches definieren:  $E_i = (dE/dn_i)_{pT \dots n_i}$ . Diese und eine Reihe verwandter Größen (partielle molare Enthalpien, freie Energien, freie Enthalpien usw.) spielen in der herkömmlichen Thermodynamik eine bedeutende Rolle, sind aber für unsere Betrachtungen entbehrlich. Wegen der EINSTEINSchen Beziehung  $m = E/c^2$  wird jedem Stoff durch die Einführung der  $E_i$  zugleich eine (partielle molare) Masse, oder kürzer „Molmasse“  $M_i = E_i/c^2 = (dm/dn_i)_{pT \dots n_i}$  zugeordnet. Die relativen Abweichungen dieser Größe in den verschiedenen Zuständen eines Stoffes sind so klein, daß man  $M_m$  in den meisten Anwendungsfällen als konstant ansehen und von der Masse  $m = n \cdot M_m$  einer Substanzmenge  $n$  schlechthin sprechen kann. Kennt man die elementare Zusammensetzung, also die Bruttoformel eines Stoffes, dann läßt sich seine Molmasse bekanntlich hinreichend genau durch Addition aus den für die Elemente geltenden  $M_i$ -Werten, den „Atomgewichten“, berechnen. Da man Massen leicht und sehr genau durch Wägen ermitteln kann und daraus die Stoffmengen  $n$ , indem man durch die Molmasse teilt, pflegt man  $n$  ausschließlich auf diesem Wege zu bestimmen.

#### 4.4.2 Hauptgleichung und Kopplungen

Wenn man einem Körper neben Entropie auch verschiedene Stoffe zuführt und sein Volumen variiert, dann ändert sich sein Energieinhalt um die an ihm verrichteten mechanischen, thermischen und chemischen Arbeiten:

$$dE = (-p)dV + TdS + r_1dn_1 + r_2dn_2 + \dots + r_kdn_k \quad . \quad (4.19)$$

Brächte man ihn in ein elektrisches oder magnetisches Feld, lüde ihn auf, beschleunigte ihn usw., dann kämen zum Energiedifferential noch weitere Glieder hinzu, wovon wir hier aber der Einfachheit halber absehen wollen. Falls wir hinreichend langsam vorgehen und keine Energie an Diffusionswiderständen verschleifen, sollten alle Arbeiten wiedergewinnbar sein, so daß wir das System als elastisch ansehen können. Als leicht meßbar gelten  $p$ ,  $T$  und die  $n_i$ ; daher werden diese Größen meist als unabhängige Veränderliche gewählt. Nun wissen wir bereits, daß  $V$  und  $S$  mit den Stoffmengen und diese untereinander gekoppelt sind, so daß wir verschiedenerlei Beziehungen zwischen den Hauptgrößen erwarten dürfen, von denen wir einige erörtern wollen.

##### a) Kopplung zwischen $V$ und $n$

Wächst das Volumen bei der Zufuhr des  $i$ -ten Stoffes, ist also  $V_i$  positiv, dann wird eine Drucksteigerung die Stoffaufnahme erschweren, das zugehörige Potential  $r_i$  wird steigen. Quantitativ erhalten wir durch Stürzen

$$\left(\frac{dr_i}{dp}\right)_{Tn_i} = \left(\frac{dV}{dn_i}\right)_{pTn_i} = V_i \quad . \quad (4.20)$$

$V_i$  bedeutet also nicht nur den Raumanpruch des  $i$ -ten Stoffes, sondern auch den Druckkoeffizienten seines Potentials. In festen und flüssigen Materiebereichen, wo  $V_i$  nur wenig vom Druck abhängt, steigt  $r_i$  etwa linear mit  $p$  an, anders als in Gasen, wo die  $r_i(p)$ -Kurve annähernd logarithmisch und viel steiler verläuft (Abb. 4.11).

##### b) Kopplung zwischen $S$ und $n$

Positives  $S_i$  bedeutet, daß gleichzeitige Entropie einzuströmen sucht, wenn der  $i$ -te

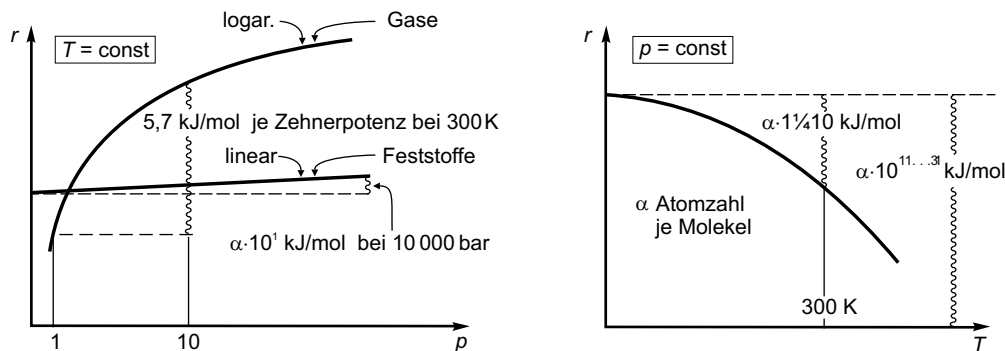


Abb. 4.11: Druck- und Temperaturabhängigkeit von  $r$ .

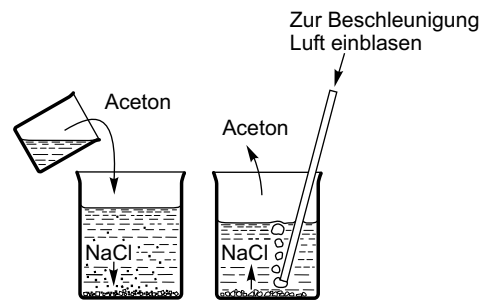


Abb. 4.12: NaCl-Löslichkeit in Abhängigkeit der Aceton-Konzentration.

Stoff in den Körper eindringt. Eine Erhöhung der Temperatur vergrößert nicht nur  $S$ , sondern begünstigt damit auch die Stoffaufnahme, erniedrigt also das Potential, sofern man keine Materie nachfließen läßt ( $n_i = \text{const}$ ):

$$\left(\frac{dr_i}{dT}\right)_{p, n_i} = - \left(\frac{dS}{dn_i}\right)_{p, T, n_i} = -S_i \quad . \quad (4.21)$$

$S_i$  stellt demnach neben dem Entropieanspruch des  $i$ -ten Stoffes auch den negativen Temperaturkoeffizienten seines Potentials dar. Einen Überblick über den Temperaturverlauf von  $r$  gibt Abb. 4.11. Die  $r(T)$ -Kurve beginnt mit waagerechter Tangente, sofern der Entropieinhalt für  $T = 0$  verschwindet, wie es eigentlich sein sollte, und fällt dann, immer steiler werdend, ab, für Gase und Stoffe in verdünnter Lösung wegen ihres größeren Entropieinhaltes rascher als für reine kondensierte Substanzen.

c) Kopplung zwischen  $n_i$  und  $n_j$

Tropft man in eine nahezu gesättigte Kochsalzlösung Aceton, dann beginnt das Salz auszufallen, löst sich aber nach und nach wieder, wenn das Aceton verdunstet (Abb. 4.12). Dies ist ein Beispiel für eine gegensinnige Kopplung zweier Stoffmengen  $n_i$ ,  $n_j$  – ein kleiner Bodensatz von  $\text{PbCl}_2$  in einem Wasserglas, der sich beim Zusatz von  $\text{KNO}_3$  auflöst („Einsalzeffekt“), ein Beispiel für gleichsinnige Kopplung. Als Maß für die Stärke der Wechselwirkung können wir den Potentialanstieg des ersten Stoffes ansehen, den der zweite verursacht, genauer: den Beiwert  $(dr_i/dn_j)_{p, T, n_j}$ . Wegen der Kopplungssymmetrie ist der umgekehrte Einfluß, die Verdrängung des zweiten Stoffes durch den ersten, den wir entsprechend durch  $(dr_j/dn_i)_{p, T, n_i}$  zu messen haben, ebenso groß, wie man durch Stürzen sofort zeigen kann:

$$\left(\frac{r_i}{dn_j}\right)_{p, T, n_j} = \left(\frac{dr_j}{dn_i}\right)_{p, T, n_i} \quad . \quad (4.22)$$

Qualitativ kann man den Umkehreffekt an unserem Beispiel leicht zeigen: Aus einer Aceton-Wasser-Mischung im Verhältnis 1 : 1 scheidet sich das Aceton als zweite Schicht über die Lösung ab, wenn man Kochsalz zusetzt („Aussalzeffekt“).

Für einen Stoff, der in reiner Form als homogener Körper vorliegt, läßt sich  $r$  als Funktion von  $p$  und  $T$ , bezogen auf einen Vergleichswert  $r(p_0, T_0)$ , unschwer ermitteln, da

$V_m$  und  $S_m$  hier beide recht gut meßbar sind:

$$r = r(p_0, T_0) + \int_{p_0}^p V_m dp - \int_{T_0}^T S_m dT \quad . \quad (4.23)$$

In anderen Fällen kann man sich oft dadurch helfen, daß man einen einfacher zusammengesetzten oder in seinen Eigenschaften schon bekannten Nachbarbereich untersucht, der mit dem betrachteten Körper stofflich im Gleichgewicht steht und somit für die Potentiale der fraglichen Substanzen dieselben Werte hat. So läßt sich das Wasserpotential in einer Rohrzuckerlösung bestimmen, indem man unter Luftausschuß den reinen Wasserdampf über der Lösung untersucht, dessen  $r$ -Wert als der eines reinen Stoffes wiederum wie oben berechenbar ist.

## 4.5 Stoffumwandlungen

Dieser Abschnitt ist den Gesetzen gewidmet, die die chemischen Umsetzungen und die Umwandlungen der verschiedenen Zustandsformen ineinander beherrschen.

### 4.5.1 Umsatzbedingung

Bei unseren Überlegungen haben wir bisher davon abgesehen, daß ein Stoff in einem Körper nicht nur wandern, sondern sich auch chemisch umsetzen und dadurch zerstört oder gebildet werden kann. Verschwindet durch einen solchen Vorgang eine kleine Stoffmenge  $dn$ , dann wird zwangsläufig ihre potentielle Energie  $r \cdot dn$  frei, soweit sie nicht als solche in den Reaktionsprodukten aufgefangen wird. Da die entbundene Energie durch Entropieerzeugung aufgebraucht werden kann und nicht einfach wiedergewinnbar ist, übt  $r$  gewissermaßen einen Zwang auf den Stoff aus, sich selbst zu vernichten oder irgendwie umzuwandeln. Die Größe  $r$  gewinnt dadurch gleichsam als „Selbstvernichtungstrieb“ eine neue Bedeutung. Wenn nicht die Materie erhalten bleiben müßte, würde sie sich unter diesem Zwang in Nichts auflösen, oder sagen wir, sie würde zerstrahlen. So aber erzwingt die Zerstörung des einen Stoffes die Bildung eines anderen. Bei chemischen Umsetzungen, wenn also Elementumwandlungen ausgeschlossen sind, kommt als weitere Einschränkung hinzu, daß die Mengen der beteiligten Grundstoffe ungeändert bleiben müssen, was in der Reaktionsgleichung dadurch berücksichtigt wird, daß die Gesamtzahl der Atome einer Art auf beiden Seiten stets gleich sein muß.

Gemäß dieser Vorstellung sollte eine Umsetzung  $A \rightarrow B$  freiwillig nur dann ablaufen, wenn der „Vernichtungstrieb“ oder „Umwandlungstrieb“  $r_A$  des Ausgangsstoffes größer als der des Endproduktes  $r_B$  ist:  $r_A > r_B$ . Sind mehrere Stoffe an der Reaktion beteiligt, etwa



wobei in der Schreibweise rechts die „Umsatzzahlen“  $\nu_i$  für die Ausgangsstoffe negativ zu denken sind ( $\nu_A = -1, \nu_B = -1, \nu_C = +2$ ), dann muß entsprechend der „Vernichtungstrieb“

der verschwindenden Substanzen zusammen größer sein als der der entstehenden, so daß wir die Bedingung erwarten:

$$r_A + r_B > r_C + r_C \quad \text{bzw.} \quad \nu_1 r_1 + \nu_2 r_2 \dots < 0 \quad . \quad (4.25)$$

Im umgekehrten Fall sollte die Reaktion rückwärts getrieben werden. Da die Stoffpotentiale von Druck, Temperatur, Zusammensetzung usw. abhängen, ist es sehr wohl möglich, daß dieselbe Umsetzung je nach den Bedingungen mal in der einen, mal in der anderen Richtung abläuft.

Um unser vermutetes Kriterium zu bestätigen, betrachten wir den begleitenden Energieumsatz. Den Fortschritt einer Reaktion beschreibt man gewöhnlich durch die „Reaktionslaufzahl“  $\xi$ , die durch die Gleichung

$$\Delta n_i = \nu_i \cdot \xi \quad (4.26)$$

erklärt ist, wobei  $\Delta n_i$  die neugebildete Menge des  $i$ -ten Stoffes bedeutet. Falls  $\nu_i$  negativ ist, stellt  $\Delta n_i$  einen Stoffverbrauch dar:  $\xi = 1$  mol bezeichnet den „Einheitsumsatz“, bei dem etwa in unserem Beispiel gerade je 1 mol von A und B verbraucht und 2 mol von C gebildet werden. Wenn die Reaktion nun um ein kleines Stück  $d\xi$  fortschreitet und sich damit die Stoffmengen um  $dn_i = \nu_i d\xi$  ändern, dann wird bei der Zerstörung der Ausgangssubstanzen die potentielle Energie  $r_A \cdot d\xi + r_B \cdot d\xi$  entbunden, zugleich muß aber für die entstehenden Produkte der Betrag  $2 \cdot r_C \cdot d\xi$  aufgebraucht werden, so daß der Gesamtaufwand  $dW$ , die „Umsatzarbeit“,

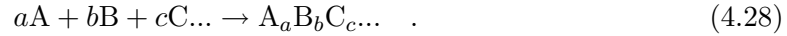
$$dW = (-r_A - r_B + 2r_C)d\xi \quad \text{oder allgemeiner} \quad dW = (\nu_1 r_1 + \nu_2 r_2 + \dots)d\xi \quad (4.27)$$

beträgt. Aus eigenem Antrieb kann die Reaktion nur fortschreiten ( $d\xi > 0$ ), wenn Energie dabei freigesetzt wird, also  $dW$  negativ ist. Dazu müssen aber die Ausdrücke in den Klammern ebenfalls negativ sein, so wie wir es anfangs vermutet hatten. Die Differenz „Potentiale der Endstoffe – Potentiale der Ausgangsstoffe“,  $-r_A - r_B + 2r_C$  bzw.  $\sum \nu_i \cdot r_i$  pflegt man durch das Zeichen  $\Delta_R r$  abzukürzen, wobei das allgemeine  $R$  ( $R = \text{Reaktion}$ ) durch andere Zeichen ersetzt werden kann, wenn eine bestimmte Umsetzung gemeint ist.  $-\Delta_R r$  stellt dann den Antrieb, die sogenannte „Affinität“  $A$  einer Reaktion dar,  $\Delta_R r$  selbst gewissermaßen den Rücktrieb. Den gesuchten „Umsatzbedingungen“ können wir jetzt die einfache Gestalt geben:

$$\begin{aligned} \Delta_R r < 0 & \quad \text{Vorlauf,} \\ \Delta_R r = 0 & \quad \text{Gleichgewicht,} \quad (\Delta_R r = \sum \nu_i r_i) \\ \Delta_R r > 0 & \quad \text{Rücklauf.} \end{aligned}$$

Um die Ausbreitung eines Stoffes D zu beschreiben, können wir, ohne einen Fehler zu machen, den Nullpunkt seines Potentials willkürlich festlegen, da für den Fluß von D nur die Unterschiede  $\Delta r_D$  maßgeblich sind. Das ist für viele Rechnungen angenehm und bequem. Sobald wir aber chemische Umsetzungen einbeziehen, haben wir diese Freiheit

bloß noch für die Elemente. Alle übrigen Substanzen lassen sich ja als Verbindungen der Grundstoffe aus diesen zusammensetzen:



Bei der Bildung aus den Elementen, die in irgendeinem Normzustand ( $^\circ$ ) vorliegen mögen, wird die Arbeit

$$W_m = r_{\text{Verb.}} - ar_A^\circ - br_B^\circ - cr_C^\circ \dots \equiv \Delta_B r \quad (4.29)$$

verbraucht. gibt man das Potential  $r_i^\circ$  der Grundstoffe vor und mißt  $dW = \Delta_B r$ , dann ist  $r_{\text{Verb.}} = \Delta_B r + ar_A^\circ + br_B^\circ + \dots$  festgelegt und nicht mehr frei wählbar. Da sich umgekehrt bei Affinitätsberechnungen die Glieder  $ar_A^\circ + br_B^\circ + \dots$  stets herausheben, was man sich am besten an einem Beispiel klarmacht, können wir über die  $r^\circ$ -Werte nach Belieben verfügen. Der Potentialunterschied  $\Delta_B r$  der reinen Substanz bei 1.013 bar und 298 K gegenüber den reinen, in stabiler kompakter Form unter denselben Druck- und Temperaturbedingungen vorliegenden Elementen ist für viele Stoffe (als „Standardwert der freien Bildungsenthalpie“) tabelliert. Setzt man die  $r^\circ$ -Werte der Grundstoffe gleich Null, dann kann man die Größen  $\Delta_B r$  mit den Stoffpotentialen  $r$  identifizieren, was Schreibweise und Überlegungen vereinfacht. Diese Möglichkeit entfällt, sobald man Umwandlungen der Elemente zuläßt, weil es dann ja auch auf die Potentialunterschiede zwischen diesen ankommt.

#### 4.5.2 Kopplung von V, S und $\xi$

Denken wir uns jetzt einen verschiedene Stoffe  $A_i$  enthaltenden, gleich- oder ungleichförmigen Materiebereich, der verdichtet und erwärmt werden kann und in dessen Innern eine Reaktion  $\sum \nu_i A_i = 0$  abläuft. Die Wirkung einer solchen Umsetzung ist letztlich die gleiche wie die eines Stoffaustausches mit der Umgebung, nur daß die  $n_i$  nicht mehr unabhängig voneinander, sondern durch die Laufzahl  $\xi$  fest miteinander verknüpft sind:  $dn_i = \nu_i \cdot d\xi$ . Die Hauptgleichung des Körpers erhält infolge dieser Verkettung wegen  $\Delta_R = -A$  die Gestalt

$$dE = -pdV + TdS + \sum r_i dn_i = (-p)dV + TdS + (-A)d\xi \quad . \quad (4.30)$$

Aufgrund dieser Beziehung können wir  $S$ ,  $V$  und  $\xi$  als elastisch gekoppelt betrachten. Ein Teil der denkbaren Haupt- und Nebenmaße ist uns bereits bekannt, wie zum Beispiel die Größe  $(dS/dT)_{p\xi}$ , die die gewöhnliche Entropiekapazität  $C'$  darstellt, da der Index  $\xi$  nichts anderes bedeutet, als daß der Körper sich stofflich nicht verändern soll. Andere Maße können wir leicht berechnen, so etwa  $(dV/d\xi)_{pT}$  und  $(dS/d\xi)_{pT}$ , die die Änderung des Volumens und Entropievorrates während der Umsetzung beschreiben, indem wir  $V(p, T, n_1(\xi), n_2(\xi) \dots)$  und den entsprechenden Ausdruck für  $S$  nach der Kettenregel ableiten:

$$\left( \frac{dV}{d\xi} \right)_{pT} = \left( \frac{dV}{dn_1} \right)_{pTn_1} \cdot \frac{dn_1}{d\xi} + \left( \frac{dV}{dn_2} \right)_{pTn_2} \cdot \frac{dn_2}{d\xi} + \dots = V_1 \nu_1 + V_2 \nu_2 + \dots \quad . \quad (4.31)$$

Dieses Ergebnis läßt sich in folgender Form zusammenfassen:

$$\left(\frac{dV}{d\xi}\right)_{pT} = \sum \nu_i V_i \equiv \Delta_R V, \quad \left(\frac{dS}{d\xi}\right)_{pT} = \sum \nu_i S_i \equiv \Delta_R S \quad . \quad (4.32)$$

Hier haben wir wieder, um die Schreibweise abzukürzen, das Zeichen  $\Delta_R$  verwendet. Durch Stürzen erhalten wir ferner:

$$\left(\frac{dA}{dp}\right)_{T\xi} = -\left(\frac{dV}{d\xi}\right)_{pT} = -\Delta_R V; \quad \left(\frac{dA}{dT}\right)_{p\xi} = \left(\frac{dS}{d\xi}\right)_{pT} = \Delta_R S \quad . \quad (4.33)$$

Aus diesen Gleichungen sehen wir, was wir uns aufgrund der Kopplungsvorstellung anschaulich hätten überlegen können: Falls der Raum- oder Entropieinhalt während der Reaktion wächst ( $\Delta_R V > 0$ ,  $\Delta_R S > 0$ ), dann wird sie behindert, das heißt ihr Antrieb  $A$  geschwächt, wenn man die Ausdehnung oder die Entropieaufnahme erschwert, indem man den Druck steigert bzw. die Temperatur außen senkt.

Denken wir uns die Reaktion im Gleichgewicht ( $A=0$ ). Soll dann trotz einer Temperatursteigerung die Umsetzung verhindert und das Gleichgewicht gewahrt bleiben, dann muß zugleich der Druck gehoben werden. Quantitativ ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen  $p$  und  $T$  (verallgemeinerte [CLAUSIUS-]CLAPEYRONsche Gleichung, Rechengang: Rückschneiden auf  $p$ ,  $T$ ,  $\xi$ ):

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{A\xi} = -\frac{\left(\frac{dA}{dT}\right)_{p\xi}}{\left(\frac{dA}{dp}\right)_{T\xi}} = \frac{\left(\frac{dS}{d\xi}\right)_{pT}}{\left(\frac{dV}{d\xi}\right)_{pT}} = \frac{\Delta_R S}{\Delta_R V} \quad . \quad (4.34)$$

$\Delta_R S \cdot d\xi$  beschreibt den Zuwachs des Entropieinhaltes, während die Reaktion (bei festem  $p$  und  $T$ ) um  $d\xi$  fortschreitet. Die gesamte hierbei aus der Umgebung aufgenommene Entropiemenge  $S' \cdot d\xi$  ist aber geringer, weil daneben durch Verschleiß der entbundenen Umsatzarbeit  $dW = -A \cdot d\xi$  die Entropie  $|dW/T|$  entsteht und dieser Betrag daher von  $\Delta_R S \cdot d\xi$  abzuziehen ist. Bezogen auf den Einheitsumsatz beträgt die gesamte Entropieaufnahme:

$$S' = \Delta_R S - \frac{A}{T} \quad . \quad (4.35)$$

$T \cdot S'$  oder  $-T \cdot S'$  stellt die Reaktionswärme<sup>•</sup> bzw. Wärmetönung<sup>•</sup> im herkömmlichen Sinne dar, eine aus zwei ihrer Herkunft nach völlig verschiedenen Anteilen gebildete und daher nur wenig charakteristische Größe. Sie galt früher als Maß für die Triebkraft einer Umsetzung. Daß der Fehler nicht sofort auffiel, liegt daran, daß das Glied  $T \cdot \Delta_R S$  meist erheblich kleiner ist als  $A$  und damit die Wärmetönung<sup>•</sup> tatsächlich ungefähr mit  $A$  übereinstimmt.

Während wir die Arbeitskoordinaten  $S$  und  $V$  in gewissen Grenzen willkürlich einstellen können, fehlt uns für die Änderung von  $\xi$  eine entsprechende Handhabe. Eine Ausnahme bilden die galvanischen Zellen, in denen der Ladungsdurchsatz  $Q$  mit der Laufzahl  $\xi$  einer im Innern stattfindenden Umsetzung starr verknüpft ist wie das Volumen  $V$  eines Arbeitszylinders mit der Stellung  $l$  des Kolbens (Abb. 4.13). Die Affinität  $A$  macht sich dann als elektrische Spannung  $U$  zwischen den Klemmen bemerkbar – wie der Druck  $p$  im

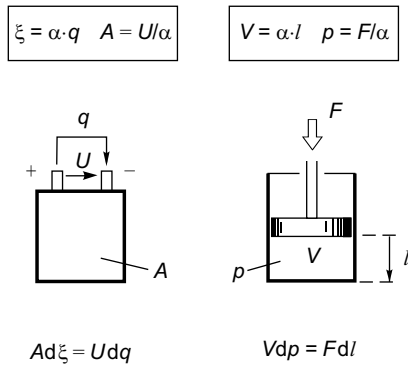
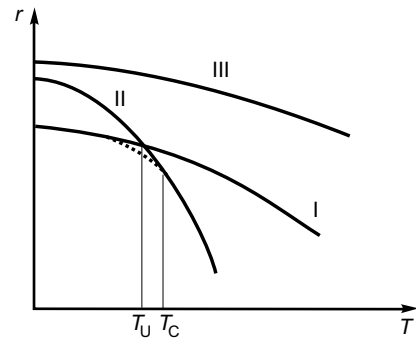


Abb. 4.13: Galvanische Zelle und Kolben.

Abb. 4.14:  $r(p, T)$ -Diagramm.

Zylinder als Kraft  $F$  auf die Kolbenstange – und läßt sich auf diese Weise in Abhängigkeit von  $p$ ,  $T$  und  $\xi$  leicht messen, sofern man den konstanten Proportionalitätsfaktor zwischen  $Q$  und  $\xi$  kennt.

### 4.5.3 Umwandlungen

Unter diesem Stichwort wollen wir die Übergänge eines Stoffes von einer Zustandsform in eine andere verstehen, gewissermaßen die Umsetzungen einer einzigen Substanz. Wir beschränken uns hierbei darauf, den Einfluß des Druckes und der Temperatur zu betrachten.

Für jeden Aggregatzustand und jede Modifikation eines Stoffes hat  $r(p, T)$  einen etwas anderen Verlauf (Abb. 4.14, ausgezogene Kurven). Beständig ist jeweils diejenige Form mit dem geringsten Potential, also die „energieärmste“ Form, um eine landläufige Bezeichnung zu benutzen. Im dargestellten Beispiel ist unterhalb  $T_U$  die Modifikation I stabil und oberhalb die Modifikation II, während die dritte Form überhaupt nicht existieren sollte. Dennoch kann es vorkommen, daß sie zum Beispiel durch eine chemische Umsetzung zuerst entsteht, wenn ihre Bildungsgeschwindigkeit bei diesem Vorgang größer ist als die ihrer Konkurrenten. sie geht dann aber mehr oder weniger schnell in die „energieärmeren“, stabilen Formen über, deren Bildung sie wegen ihres größeren Potentials erzwingt.

Die Lage des Umwandlungspunktes bei einem bestimmten Druck ist durch die Gleichung

$$r_I = r_{II} \quad (4.36)$$

gegeben. Bei dieser Temperatur wird das Gefüge der Modifikation I unbeständig und klappt in das von II über. Dieser Übergang ist mit einer sprunghaften Änderung der Eigenschaften verbunden. Entropieinhalt und im allgemeinen auch das Volumen nehmen zu (Abb. 4.15 links, gestrichelte Kurve). Beim Schmelzvorgang, den wir hier ohne weiteres einreihen können, beträgt der Entropiesprung zum Beispiel für einatomige Stoffe etwa  $10 \text{ J/K}$  je mol (RICHARDSche Regel) und der Volumensprung im Mittel 3%. Um bei 1 bar 1 mol eines Stoffes zu verdampfen, benötigt man etwa die Entropiemenge von  $100 \text{ J/K}$  (PICTET-TROUTONSche Regel).

Die Entropiekapazität  $C'_m = (dS_m/dT)_p$  entartet am Umwandlungspunkt. Es tritt eine

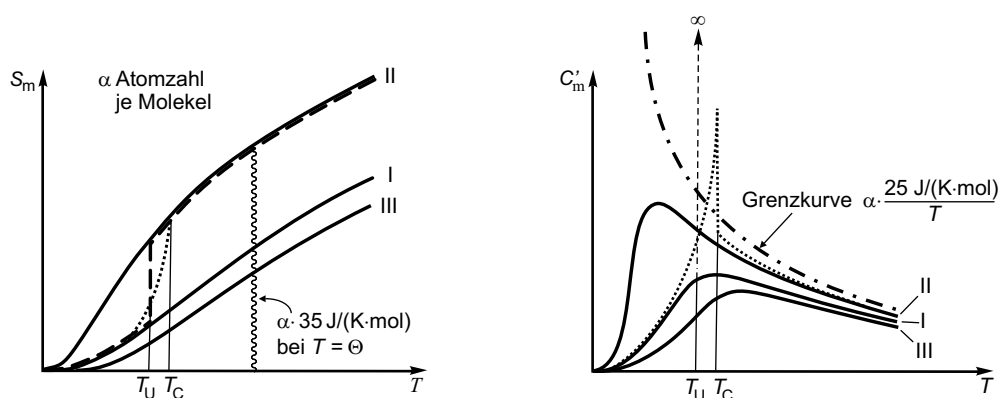


Abb. 4.15: Entropiegehalt und Entropiekapazität.

Unendlichkeitsstelle auf (vgl. Abb. 4.15 rechts, gestrichelte Kurve). Die Kurven beginnen sonst bei 0 oder etwas darüber und steigen dann etwa  $\sim T^2$  an (DEBYESches Gesetz). Der Höchstwert wird bei einfach gebauten Feststoffen ungefähr bei  $\theta/4$  erreicht, wobei  $\theta$  die DEBYESche charakteristische Temperatur ist, die etwa zwischen 100 und 500 K liegt. Nach höheren Temperaturen hin nähern sich die Entropiekapazitäten einer hyperbolischen Grenzkurve, die im wesentlichen nur von der Zahl der Atome und nicht von ihrer Art oder ihrem Bindungszustand abhängt (Regel von DULONG-PETIT und KÖPP-NEUMANN).

Da eine Drucksteigerung das chemische Potential verändert, kann sich auch die Umwandlungstemperatur verschieben. Herrschte am Anfang Gleichgewicht, war also  $r_I = r_{II}$ , dann ist nach einem Druckanstieg um  $dp$ , der einen unterschiedlichen Potentialzuwachs von  $V_I \cdot dp$  bzw.  $V_{II} \cdot dp$  verursacht, auch die Temperatur, etwa um  $dT$ , zu ändern, um die Potentialgleichheit wieder herzustellen:

$$r_I + V_I dp - S_I dT = r_{II} + V_{II} dp - S_{II} dT \quad . \quad (4.37)$$

Daraus folgt sofort  $0 = \Delta_u V \cdot dp - \Delta_u S \cdot dT$  oder

$$\frac{dT_u}{dp} = \frac{\Delta_u V}{\Delta_u S} \quad [\text{CLAUSIUS-}] \text{CLAYPERONSche Gleichung.} \quad (4.38)$$

#### 4.5.4 $\lambda$ -Übergänge

Der Übergang von einer materiellen Struktur eines Stoffes in eine andere bei einer Temperatursteigerung geht nicht immer sprunghaft vonstatten, sondern kündigt sich manchmal lange im voraus an. Die  $S_m$ -Kurve zeigt dann keinen Sprung, sondern steilt langsam bis fast zur Senkrechten auf und geht dann mit einem Knick bei der Temperatur  $T_C$ , dem CURIE-Punkt der Umwandlung, in die  $S_m$ -Kurve der zweiten Modifikation über. Die  $C'_m$ -Kurve, die man durch Ableitung aus der  $S_m$ -Kurve erhält, zeigt einen  $\lambda$ -förmigen Verlauf, der der ganzen Erscheinung den Namen gegeben hat. Diese Art der Umwandlung tritt auf, wenn zwischen den beiden Modifikationen stabile Übergangsformen bestehen, die ein noch

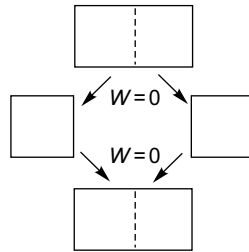


Abb. 4.16: Aufteilen eines Körpers.

niedrigeres Potential besitzen als die beiden Grundformen (Abb. 4.14 und 4.15, gepunktete Kurven).

Bei einer normalen Umwandlung, z.B. dem Übergang eines kubisch-raumzentrierten in ein kubisch-flächenzentriertes Gitter, sind alle denkbaren Zwischenzustände „energie-reicher“ und daher unbeständig, so daß am Umwandlungspunkt die eine Struktur in die andere überspringt.

$\lambda$ -Übergänge findet man bei dem Verschwinden von Überstrukturen oder beim Ferromagnetismus am CURIE-Punkt. Die anfängliche strenge Ordnung der Bausteine löst sich mit steigender Temperatur erst langsam, dann immer rascher auf, weil die richtenden Kräfte durch die wachsende Unordnung noch zusätzlich geschwächt werden, und bricht am CURIE-Punkt vollends zusammen.

## 4.6 Homogene Bereiche

Materielle Körper haben eine bemerkenswerte und folgenreiche Eigenschaft. Sie lassen sich erfahrungsgemäß bei einiger Vorsicht(!) in Teilstücke aufspalten und aus diesen wieder zusammenfügen (Abb. 4.16), ohne daß dafür ein nennenswerter Betrag an Arbeit notwendig wäre. Wir sehen dabei von einem geringfügigen, für die Bildung der neuen Oberfläche notwendigen Anteil und der nur bei Riesenkörpern wie der Erde wesentlichen Schwerkraft sowie irgendwelchen äußeren Feldern ab. Daß diese Eigenheit nicht selbstverständlich ist, erkennen wir daran, daß eine Ladungsanhäufung und damit auch geladene Gegenstände sie nicht besitzen. Vergrößert man nun bei homogenen, aus einem anderen oder mehreren Stoffen  $A_i$  gebildeten Körper alle Substanzmengen  $n_i$ , die Entropie  $S$  und das Volumen  $V$  um denselben Faktor  $a$ , dann muß auch dessen Energie  $E$  auf das  $a$ -fache anwachsen, da wir uns den vergrößerten Bereich aus  $a$  völlig gleichen und somit jeweils dieselbe Energie  $E$  enthaltenden Teilen aufwandslos zusammengefügt denken können. Formal können wir diesen Sachverhalt durch die Gleichung ausdrücken:

$$E(aV, aS, an_1, an_2, \dots) = aE(V, S, n_1, n_2, \dots) \quad . \quad (4.39)$$

Um die Folgen dieser Beziehung leichter beschreiben zu können, ist es vorteilhaft, unser mathematisches Rüstzeug zu erweitern.

### 4.6.1 Grad einer Größe

Funktionen mit der Eigenschaft, daß sich ein in allen Argumenten vorkommender gemeinsamer Faktor  $a$  in der  $g$ -ten Potenz „ausklammern“ läßt,

$$f(ax_1, ax_2, \dots) = a^g f(x_1, x_2, \dots) \quad , \quad (4.40)$$

nennt man homogen vom Grade  $g$ . In diesem Sinne sind zum Beispiel  $f(x, y) = x^2 + 3xy + y^2$  und  $f(x, y) = 1/x + 1/y$  homogen vom Grade 2 (lauter quadratische Glieder) bzw.  $-1$  (weil  $\frac{1}{ax} + \frac{1}{ay} = a^{-1}(\frac{1}{x} + \frac{1}{y})$  ist), während unsere oben erwähnte Energiefunktion „linear homogen“ ist ( $g = 1$ ).

Betrachten wir nun ein elastisches System mit den Arbeitskoordinaten  $x_1, x_2, \dots, x_n$  und eine Reihe von Größen  $y, z, \dots$ , die von den  $x_i$  abhängen. Obwohl es sich im folgenden um rein mathematische Zusammenhänge handelt, wollen wir eine physikalische Sprechweise wählen, um dem mathematisch Ungeübten die spätere Anwendung zu erleichtern. Wenn nun für eine Größe  $y = f(x_1 \dots x_n)$  die Funktion  $f$  homogen vom Grade  $g$  ist, sei kurz gesagt, daß  $y$  selbst den Grad  $g$  hat. Da sich jedes der  $x_i$  ver- $a$ -facht, falls man alle  $x$  mit  $a$  multipliziert, ist für die  $x_i$  selber  $g = 1$ .

Neben  $x_1 \dots x_n$  ist es oft vorteilhaft, andere Größen  $z_1 \dots z_n$ , die die Grade  $g_1 \dots g_n$  haben mögen, als unabhängige Veränderliche zu verwenden. Eine beliebige Variable  $y = h(x_1 \dots x_n)$  mit dem Grad  $g$  kann dann auch in der Form  $y = F(z_1 \dots z_n)$  geschrieben werden, in der aber  $F$  keine homogene Funktion zu sein braucht.

Statt dessen gilt die bemerkenswerte Beziehung – wer sich nicht für die Herleitung der aufzustellenden Regeln interessiert, kann die im folgenden eingerückten Textstellen überschlagen – :

$$F(a^{g_1} z_1, \dots, a^{g_n} z_n) = a^g \cdot F(z_1, \dots, z_n) \quad . \quad ((+))$$

Um das nachzuweisen, brauchen wir nur die  $z_i$  durch die  $x_i$  auszudrücken,  $z_i = f_i(x_1 \dots x_n)$  und zu beachten, daß die Funktionen  $f_i$  und  $h$  homogen sein sollten:

$$\begin{aligned} F(a^{g_1} z_1 \dots a^{g_n} z_n) &= F(f_1(ax_1 \dots ax_n) \dots f_n(ax_1 \dots ax_n)) \\ &= h(ax_1 \dots ax_n) = a^g \cdot h(x_1 \dots x_n) = a^g \cdot F(z_1 \dots z_n) \end{aligned} \quad (4.41)$$

Den Grad einer Größe, die aus mehreren anderen zusammengesetzt ist, kann man nach den folgenden, den Potenzgesetzen ähnlichen, meist sofort einsehbaren Regeln ermitteln. Wenn  $u, v, w$  den Grad  $s, s, t$  haben, dann besitzen  $u+v, u \cdot w, u/w$  den Grad  $s, s+t, s-t$ . Konstanten haben den Grad 0, und die Ableitung  $(dy/dz_i)_{z_i}$  hat den Grad des Quotienten  $y/z_i$ .

Um die letzte Aussage einzusehen, leiten wir die für  $y = F(z_1 \dots z_n)$  geltende Gleichung (+) nach  $z_i$  und teilen gleichzeitig beide Seiten durch  $a^{g_i}$ . Dann entsteht, indem wir kürzer  $F_i$  statt  $(dF/dz_i)_{z_i}$  schreiben:

$$F_i(a^{g_1} z_1 \dots a^{g_n} z_n) = a^{g-g_i} \cdot F_i(z_1 \dots z_n) \quad (4.42)$$

Drückt man schließlich die  $z_i$  wieder durch  $f(x_1 \dots x_n)$  aus, dann erkennt man, daß  $F_i$  wie behauptet, den Grad  $g - g_i$  hat.

Angewandt auf unseren homogenen Körper, heißt dies, daß neben  $E$  auch  $V$ ,  $S$ ,  $n_i$ ,  $m$  usw., kurz alle „mengenproportionalen“ (mit Raum-, Entropie-, Stoff-Mengen proportional anwachsenden) Größen vom 1. Grade sind, während den zu den Arbeitskoordinaten  $x_i$  gehörenden Kräften  $y_i = (dE/dx_i)_{x_i}$  der Grad 0 zukommt, sie also „mengenunabhängig“ sind.

Die letzte Aussage ist das eigentlich Wesentliche. Sie bedeutet, daß Druck, Temperatur und Stoffpotentiale nur von dem Verhältnis von  $S$ ,  $V$  und den  $n_i$  abhängen. Selbst wenn man den betrachteten Bereich nahezu auf einen Punkt zusammenzieht, und die Beschaffenheit des Körpers außerhalb beliebig ändert, bleiben  $p$ ,  $T$  und  $r_i$  an der ins Auge gefaßten Stelle fest, sofern nur dieses Verhältnis dort gewahrt bleibt. Das elektrische Potential verhält sich hier völlig anders, indem sein Wert nicht nur durch den örtlichen Zustand festgelegt, sondern auch von entfernteren Ladungen mitbestimmt wird.

Es liegt daher nahe, von der Gestalt und Größe eines Bereiches überhaupt abzusehen und Maße für die örtliche Zusammensetzung der Materie einzuführen, sowie  $p$ ,  $T$ ,  $r_i$  als Funktion dieser Veränderlichen auszudrücken. Am gebräuchlichsten ist es,  $V$ ,  $S$ ,  $n_i$ , aber auch  $E$  und andere mengenproportionale Größen eines kleinen Teilstückes, auf das Volumen oder auf die Gesamtmenge aller Stoffe  $n = \sum n_i$  dieses Ausschnittes zu beziehen, wobei man im ersten Fall die Entropiedichte  $c_S$ , die Energiedichte  $c_E$ , ... und die Konzentration („Stoffdichten“)  $c_i$  der einzelnen Substanzen erhält, dagegen das mittlere (molare) Volumen  $\bar{V}$ , die mittlere (molare) Entropie  $\bar{S}$ , ... und die Mengen- oder Molenbrüche  $x_i$  der Stoffe im zweiten Fall:

$$\begin{aligned} \left( \frac{V}{V} \equiv 1 \right), \quad \frac{S}{V} \equiv c_S, \quad \dots \quad \frac{n_i}{V} \equiv c_i; \\ \frac{V}{n} \equiv \bar{V}, \quad \frac{S}{n} \equiv \bar{S}, \quad \dots \quad \frac{n_i}{n} \equiv x_i. \end{aligned} \quad (4.43)$$

Alle neu eingeführten Größen haben übrigens den Grad 0. Zu beachten ist, daß die Summe sämtlicher  $x_i$  stets gleich 1 sein muß, so daß sie nicht alle willkürlich gewählt werden können. Die Zahl der unabhängigen Veränderlichen vermindert sich also in beiden Fällen um eins.

#### 4.6.2 Zergliederung einer Größe

Eine Veränderliche  $y = F(z_1 \dots z_n)$   $g$ -ten Grades läßt sich in bestimmter Weise in einzelne Glieder aufspalten:

$$g \cdot y = g_1 z_1 \left( \frac{dy}{dz_1} \right)_{z_i} + \dots + g_n z_n \left( \frac{dy}{dz_n} \right)_{z_i}. \quad (4.44)$$

Wir wollen davon sprechen, wenn wir diesen Rechenschritt tun, daß wir „ $y$  nach den  $z_i$  zergliedern“.

Zur Herleitung der Beziehung braucht man nur die in der Gleichung (+) links und rechts des Gleichheitszeichens stehenden Ausdrücke gemäß der Kettenregel nach  $a$  abzuleiten, indem man sie als Funktionen der Veränderlichen  $a$  auffaßt und später  $a = 1$  setzt:

$$\sum g_i z_i a^{g_i-1} \cdot F_i(a^{g_1} z_1 \dots a^{g_n} z_n) = g a^{g-1} \cdot F(z_1 \dots z_n) \quad . \quad (4.45)$$

Zerlegt man zum Beispiel gemäß der obigen Formel das Volumen  $V(p, T, n_1, n_2 \dots)$  unseres homogenen Körpers, dann entsteht:

$$V = 0 + 0 + n_1 \left( \frac{dV}{dn_1} \right) + n_2 \left( \frac{dV}{dn_2} \right) \dots \sum n_i V_i \quad (4.46)$$

Ein ganz entsprechendes Ergebnis finden wir für die Entropie  $S$  und selbstverständlich auch für die Energie, Masse und andere mengenproportionale Größen, wenn wir nach denselben Veränderlichen zergliedern:

$$V = \sum n_i V_i, \quad S = \sum n_i S_i, \quad m = \sum n_i M_i, \dots \quad . \quad (4.47)$$

Die Gleichungen bedeuten nichts anderes, als daß der gesamte Raum-, Entropie-, Masseninhalt usw. des Körpers sich additiv aus den Raum-, Entropie-, Massenansprüchen usw. aller seiner stofflichen Bestandteile zusammensetzt. Besteht der Körper nur aus einer einzigen Substanz, dann gilt:

$$V = nV_m, \quad S = nS_m, \quad m = nM_m, \dots \quad . \quad (4.48)$$

Diese Beziehungen hatten wir vorgehend schon im Abschnitt 4.4.1 erwähnt.

Eine bemerkenswerte Formel entsteht bei der Zergliederung von  $E$  nach  $V, S, n_1, n_2 \dots$ :

$$E = V \left( \frac{dE}{dV} \right)_{Sn_1n_2\dots} + S \left( \frac{dE}{dS} \right)_{Vn_1n_2\dots} + n_1 \left( \frac{dE}{dn_1} \right)_{VSn_2\dots} + n_2 \left( \frac{dE}{dn_2} \right)_{VSn_1\dots} + \dots \quad , \quad (4.49)$$

das heißt

$$E = -pV + TS + r_1 n_1 + r_2 n_2 \dots \quad . \quad (4.50)$$

Die Gesamtenergie erscheint hier gleichsam zerlegt in Volumen-, Entropie- und verschiedene Stoffanteile. Bildet man das Differential  $d(E - E)$ , indem man vorher das erste  $E$  wie oben aufgegliedert und zur Berechnung des zweiten  $dE$  auf die Hauptgleichung zurückgreift, dann erhält man die sogenannte GIBBS-DUHEMSche Beziehung, in der die Arbeitskoordinaten und Kräfte gleichsam die Rollen vertauscht haben:

$$d(E - E) = -Vdp + SdT + n_1 dr_1 + n_2 dr_2 + \dots = 0 \quad . \quad (4.51)$$

### 4.6.3 Einsparung an Beiwerten

Die Zahl  $(n+1)n/2$  der für die vollständige Beschreibung eines  $n$ -stelligen Systems notwendigen Beiwerte vermindert sich bei einem System, in dem die Energie eine linear homogene Funktion der Arbeitskoordinaten ist, um  $n$ . Wir wollen diese Aussage nicht nachweisen, sondern nur am Beispiel eines aus zwei Stoffen bestehenden, gleichförmigen Bereiches zeigen ( $n = 4$ ). Ausgehend von der Hauptgleichung

$$dE = -pdV + TdS + r_1dn_1 + r_2dn_2 \quad , \quad (4.52)$$

stellen wir alle Ableitungen der Hauptgrößen mit  $p, T, n_1, n_2$  als unabhängige Veränderliche zusammen:

$$\begin{array}{cccc}
 \left(\frac{dV}{dp}\right)_{Tn_1n_2} & \left(\frac{dV}{dT}\right)_{pn_1n_2} & \left(\frac{dV}{dn_1}\right)_{pTn_2} & \left(\frac{dV}{dn_2}\right)_{pTn_1} \\
 \left(\frac{dS}{dp}\right)_{Tn_1n_2} & \left(\frac{dS}{dT}\right)_{pn_1n_2} & \left(\frac{dS}{dn_1}\right)_{pTn_2} & \left(\frac{dS}{dn_2}\right)_{pTn_1} \\
 \left(\frac{dr_1}{dp}\right)_{Tn_1n_2} & \left(\frac{dr_1}{dT}\right)_{pn_1n_2} & \left(\frac{dr_1}{dn_1}\right)_{pTn_2} & \left(\frac{dr_1}{dn_2}\right)_{pTn_1} \\
 \left(\frac{dr_2}{dp}\right)_{Tn_1n_2} & \left(\frac{dr_2}{dT}\right)_{pn_1n_2} & \left(\frac{dr_2}{dn_1}\right)_{pTn_2} & \left(\frac{dr_2}{dn_2}\right)_{pTn_1}
 \end{array}$$

Auf die unterhalb der schrägen Geraden liegenden Beiwerte können wir aufgrund der Stützregel verzichten. Die in der letzten Spalte stehenden sind entbehrlich, weil sie sich aus den Zergliederungen von  $V, S, r_1, r_2$  nach  $p, T, n_1, n_2$  ergeben, wenn man die Gleichungen nach den gesuchten Größen auflöst:

$$V = n_1 \left(\frac{dV}{dn_1}\right)_{pTn_2} + n_2 \left(\frac{dV}{dn_2}\right)_{pTn_1}, \dots, \quad 0 = n_1 \left(\frac{dr_1}{dn_1}\right)_{pTn_2} + n_2 \left(\frac{dr_1}{dn_2}\right)_{pTn_1}, \dots \quad (4.53)$$

## 4.7 Grenzgesetze für große Verdünnung

Wenn man einem Gegenstand seine ganze Entropie entzieht, sinkt die Temperatur auf 0. Wie verhält sich im Vergleich dazu das Stoffpotential einer Substanz in einem Körper, wenn man ihre Menge im Innern laufend vermindert? Es zeigt sich, daß hier ein allgemeines, von der Art des Stoffes unabhängiges Gesetz gilt. Von diesem Gesetz kann man zur Beschreibung verdünnter Gase und Lösungen ausgehen.

### 4.7.1 Grenzgesetz für die Stoffpotentiale

Wir wissen bereits, daß mit abnehmender Menge eines in einem Körper verteilten Stoffes das zugehörige Potential fällt. Der Abfall ist anfangs unregelmäßig, nähert sich aber

mit steigender Verdünnung immer mehr einem gesetzmäßigen Verlauf: Wird  $n$  um eine Zehnerpotenz erniedrigt, dann sinkt  $r$  um stets denselben Betrag, ganz gleich, welchen Stoff in welchem Körper wir betrachten (Abb. 4.17). In einer Darstellung mit logarithmischem Maßstab für  $n$  laufen alle  $r(n)$ -Kurven nach kleinen  $n$  hin in parallele Geraden aus. Die Steigung der Grenzgeraden hängt allein von der Temperatur ab und ist dieser streng proportional, während die Ordinatenabschnitte von Zusammensetzung und Zustand des Körpers und der Art des Stoffes beeinflusst werden. Wir können daher für die Potentiale ganz allgemein ansetzen:

$$r = r_0 + RT \cdot \ln \frac{n}{n_0} \quad (4.54)$$

Dabei ist  $n_0$  ein beliebiger Bezugswert,  $R$  eine universelle, für dieses Gebiet charakteristische Konstante mit dem Wert

$$R = 8.314 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \quad (4.55)$$

und  $r_0$  ein Glied, das zwar noch von  $n$  abhängt, aber im Gegensatz zum zweiten Summanden für endliche Systeme, in denen das Volumen nicht verschwindet und wie auch alle Stoffmengen nicht beliebig groß wird, stets endlich bleibt.

Als Sonderfall des obigen Gesetzes können wir die Aussage  $r \rightarrow -\infty$  genau für  $n \rightarrow 0$  für endliche Systeme,  $T > 0$  werten, die stark an das Grenzgesetz für die Entropie bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt erinnert (vgl. Abschn. 2.4.). Hier gelten auch ganz ähnliche Ausnahmen wie damals. Wenn nämlich ein Stoff zu unbeweglich ist, dann wird er aus einem Körper nicht abgegeben, bleibt also „eingeschlossen“, selbst wenn das Potential außen beliebig tief abfällt. Der Wert im Innern wird dann – ebensowenig wie die Temperatur bei Entropieeinschlüssen – bei einer Messung nicht erfaßt.

Da wir häufig Ableitungen der Größe  $r$  zu betrachten haben, seien sie kurz erörtert. Die wichtigste von ihnen ist die nach  $n$  unter irgendeiner Nebenbedingung  $a$ ,

$$\left(\frac{dr}{dn}\right)_a = \left(\frac{dr_0}{dn}\right)_a + \frac{RT}{n} \quad (4.56)$$

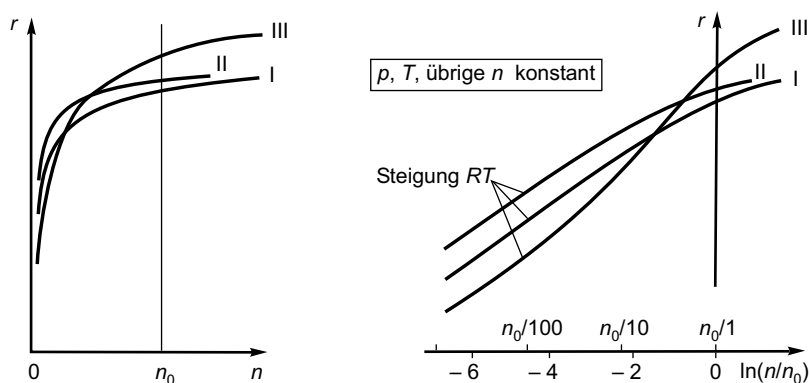


Abb. 4.17:  $r(n)$  und  $r(\ln(n/n_0))$ .

Für kleine  $n$  ist das erste Glied vernachlässigbar gegenüber dem schnell wachsenden zweiten. Die Ableitung nach  $T$ ,

$$\left(\frac{dr}{dT}\right)_a = \left(\frac{dr_0}{dT}\right)_a + R \cdot \ln \frac{n}{n_0} \quad , \quad (4.57)$$

stellt ja den Entropieanspruch  $S_m$  eines Stoffes im Körper dar, sofern Druck und Stoffmengen festgehalten werden,  $a = (p, n, n' \dots)$ . Wegen des zweiten Summanden wächst  $S_m$  mit steigender Verdünnung zwar langsam, aber doch sicher über alle Grenzen. Da  $r_0$  unter den oben genannten Bedingungen endlich bleibt, können wir dasselbe auch von allen Ableitungen erwarten. Zwar gibt es Fälle, wo  $(dr_0/dn)$  für  $n \rightarrow 0$  unbeschränkt zunimmt, jedoch ist der Anstieg stets so langsam, daß er gegen  $RT/n$  nicht ins Gewicht fällt.

#### 4.7.2 Eigenschaften verdünnter Gase

Für den Gaszustand der Materie lassen sich aus dem erwähnten Grenzesetz eine Reihe von Eigenschaften herleiten, von denen wir einige kurz besprechen wollen. Betrachten wir hierzu einen Raumbereich  $V$ , in dem geringe Mengen  $n_i$  eines oder mehrerer Stoffe  $A_i$  gleichmäßig verteilt sind, also eine Mischung verdünnter Gase. Als Hauptgleichung können wir ansetzen:

$$dE = -pdV + TdS + r_1dn_1 + r_2dn_2 + \dots \quad . \quad (4.58)$$

Fügt man nun eine kleine Menge  $dn_i$  eines der Stoffe bei festem  $V$  und gleichbleibender Temperatur  $T$  hinzu, dann wird der Druck  $p$  im Innern wachsen, und zwar um  $dp = (dp/dn_i)_{VTn_i} \cdot dn_i$ , wobei die Ableitung den konstanten Wert

$$\left(\frac{dp}{dn_i}\right)_{VTn_i} = -\left(\frac{dr_i}{dV}\right)_{Tn_i n_i} = \sum_j \frac{n_j}{V} \left(\frac{dr_i}{dn_j}\right)_{pTn_j} \approx \frac{RT}{V} \quad (4.59)$$

hat. Den Rechengang müssen wir noch erläutern. Der erste Differentialquotient wurde gestürzt, der zweite mit Hilfe der Zergliederung von  $r_i$  nach  $T, V, n_1, n_2 \dots$

$$0 \cdot r_i = V \left(\frac{dr_i}{dV}\right)_{Tn_i n_i} + n_1 \left(\frac{dr_i}{dn_1}\right)_{VTn_i} + n_2 \left(\frac{dr_i}{dn_2}\right)_{VTn_i} + \dots \quad (4.60)$$

umgerechnet, was wir ja dürfen, weil der Körper homogen ist. Um die Ableitungen hinter dem Summenzeichen zu berechnen, setzen wir  $r_i = r_{i0} + RT \ln(n_i/n_0)$  und erhalten dann für

$$j = i : \left(\frac{dr_i}{dn_i}\right)_{VTn_i} = \left(\frac{dr_{i0}}{dn_i}\right)_{VTn_i} + \frac{RT}{n_i} ; \quad j \neq i : \left(\frac{dr_i}{dn_j}\right)_{VTn_j} = \left(\frac{dr_{i0}}{dn_j}\right)_{VTn_j} \quad . \quad (4.61)$$

Für kleine  $n_j$  übertrifft das Glied  $RT/n_i$  alle übrigen bei weitem, so daß man nur dieses Glied zu berücksichtigen braucht, wie es oben auch geschehen ist.

Denken wir uns den Raum zunächst völlig leer – den Druck im Innern können wir dann als null annehmen – und fügen der Reihe nach die Stoffmengen  $n_1, n_2 \dots$  hinzu,

dann steigt  $p$  jedesmal um  $n_i RT/V$ , so daß der Druck am Ende  $p = (n_1 + n_2 + \dots) \cdot RT/V$  beträgt. Kürzen wir die Klammer mit  $n$  ab, dann gilt:

$$pV = n \cdot RT \quad . \quad (4.62)$$

Das ist das sogenannte allgemeine oder ideale Gasgesetz, die einzelnen Druckglieder  $p_i = n_i \cdot RT/V$  sind die „Teildrücke“ der einzelnen Gasbestandteile. Da  $R$  durch dieses Gesetz zum ersten Mal bekannt geworden ist, ist der übliche Name „allgemeine Gaskonstante“ verständlich. Das Gesetz gilt nur für Gase geringer Dichte, kann aber für Näherungsrechnungen immer mit Vorteil herangezogen werden. Es ist völlig unabhängig von der Art der beteiligten Stoffe. So beansprucht etwa 1 mol einer beliebigen Substanz das gleichbleibende Volumen  $V_i = (dV/dn_i)_{pTn_i} = RT/p$ , das unter Zimmerbedingungen 24 l ausmacht. In Abb. 3.12 ist die  $V(p, T)$ -Fläche dargestellt.

Nicht ganz so vollständige Auskunft wie über das Volumen erhalten wir über den Entropieinhalt. Um das Bild abzurunden, müssen wir aus anderen Quellen schöpfen. Wir beschränken uns hierbei auf einen reinen Stoff. Als Erfahrungstatsache nehmen wir hinzu, daß die Entropiekapazitäten  $C'$  für verdünnte Gase, deren Molekeln nur aus wenigen Atomen bestehen, bei mittleren Temperaturen proportional  $1/T$  verlaufen, bzw. daß die  $T$  mal größeren Wärmekapazitäten  $C$  annähernd konstant sind. Bei einatomigen Molekeln beträgt  $C'$ , bezogen auf 1 mol  $\frac{5}{2} \frac{R}{T}$ , bei mehratomigen  $\frac{7}{2} \frac{R}{T}$  wenn die Bausteine auf einer Geraden liegen, und  $\frac{8}{2} \frac{R}{T}$  wenn die Atomanordnung gewinkelt ist.  $C'_V$  ist stets um  $n \cdot R/T$  kleiner als  $C'$ :

$$C' - C'_V = n \frac{R}{T} \quad , \quad (4.63)$$

was wir sofort durch Rückschneiden auf  $p, T, n$  nachrechnen können, wenn wir das Gasgesetz  $V = n \cdot RT/p$  zu Hilfe nehmen:

$$\left(\frac{dS}{dT}\right)_{pn} - \left(\frac{dS}{dT}\right)_{Vn} = \left(\frac{dS}{dp}\right)_{Tn} \cdot \left(\frac{dp}{dT}\right)_{Vn} = -\frac{\left(\frac{dV}{dT}\right)_{pn}}{\left(\frac{dV}{dp}\right)_{Tn}} = \frac{-\left(\frac{nR}{p}\right)^2}{-\left(\frac{nRT}{p^2}\right)} \quad . \quad (4.64)$$

Wenn der Entropieinhalt in einem Bezugszustand  $(p_0, T_0)$  gegeben ist, kann man ihn leicht auf andere  $p$ - und  $T$ -Werte umrechnen, da

$$dS = \left(\frac{dS}{dp}\right)_{Tn} dp + \left(\frac{dS}{dT}\right)_{pn} dT = -\left(\frac{dV}{dT}\right)_{pn} dp + \frac{C}{T} dT = -\frac{nR}{p} dp + \frac{C}{T} dT \quad (4.65)$$

ist und durch Integrierung folgt, falls  $C$  konstant ist:

$$S = S_0 - R \cdot \ln \frac{p}{p_0} + C \cdot \ln \frac{T}{T_0} \quad . \quad (4.66)$$

Einen Überblick über die  $S(p, T)$ -Fläche gibt Abb. 3.13.

Die Energie  $E$  dünner Gase hängt bei gegebener Temperatur nicht vom Volumen und damit auch nicht vom Druck ab. Wenn wir nämlich die Hauptgleichung bei festem  $T$  und

festen  $n_i$  nach  $V$  ableiten (durch  $dV$  teilen) und beachten, daß wegen des Gasgesetzes  $(dp/dT)_{Vn} = p/T$  ist, entsteht:

$$\left(\frac{dE}{dV}\right)_{Tn} = T \cdot \left(\frac{dS}{dV}\right)_{Tn} - p = T \cdot \left(\frac{dp}{dT}\right)_{Vn} - p = 0 \quad . \quad (4.67)$$

Da wir mit  $V_m$  und  $-S_m$  den Druck- und Temperaturkoeffizienten von  $r$  kennen, läßt sich  $r(p, T)$  von einem Bezugszustand  $r_0$  aus berechnen. Für die Druckabhängigkeit erhalten wir zum Beispiel wegen  $V_m = RT/p$  den einfachen Ausdruck

$$r = r_0 + \int_{p_0}^p V_m dp = r_0 + RT \cdot \ln \frac{p}{p_0} \quad . \quad (4.68)$$

### 4.7.3 Stoffpotential in Mischungen

Als Idealfall für den Verlauf des Potentials  $r$  eines Stoffes in einer homogenen Mischung wird folgendes Verhalten angesehen:

$$r = r^\circ + RT \cdot \ln x \quad (4.69)$$

( $x$  = Molenbruch,  $r^\circ$  = Potential des reinen Stoffes). Da für kleine  $x$  der Molenbruch der Stoffmenge proportional ist, widerspricht der angenommene Verlauf nicht dem Grenzesetz für  $r$ . Abweichungen von diesem Verhalten werden durch endliche Korrekturfaktoren oder Zusatzglieder berücksichtigt.

$$r = r^\circ + RT \cdot \ln(fx) \quad \text{oder} \quad r = r^\circ + RT \cdot \ln v + r^+ \quad . \quad (4.70)$$

$a = f \cdot x$  ist die sogenannte Aktivität, gewissermaßen der wirksame Mengenanteil eines Stoffes,  $f$  der Aktivitätskoeffizient  $r^+$  und das Zusatzpotential .

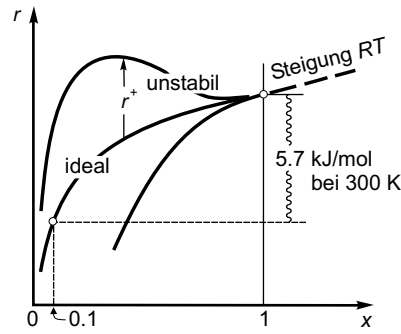
Den Raum- und Entropiebedarf eines Stoffes in einer Mischung kann man, wie wir wissen, durch Ableiten von  $r$  nach  $p$  und  $T$  bei fester Zusammensetzung erhalten. Wenn wir von der rechten Darstellung von  $r$  ausgehen und die Ableitungen der Glieder  $r^\circ$  und  $r^+$  sinngemäß abkürzen, entsteht

$$V_m = V_m^\circ + V_m^+, \quad S_m = S_m^\circ - R \cdot \ln x + S_m^+ \quad . \quad (4.71)$$

Mischt man mehrere Stoffe  $A_i$  mit den Mengen  $n_i$ , dann haben Volumen und Entropie vor der Vereinigung zusammen den Wert  $\sum n_i \cdot V_i^\circ$  bzw.  $\sum n_i S_i^\circ$  und nachher  $\sum n_i \cdot V_i$  bzw.  $\sum n_i \cdot S_i$ . Die Unterschiede, das „Mischungsvolumen“  $\Delta_M V$  und die „Mischungsentropie“  $\Delta_M S$  sind dann

$$\Delta_M V = \sum n_i V_i^+, \quad \Delta_M S = \sum n_i S_i^+ - R \cdot \sum n_i \ln x_i \quad . \quad (4.72)$$

Bei Stoffen, die, wie etwa verdünnte Gase, verschiedene Isotope eines Elementes, leichtes und schweres Wasser, in gegenseitiger Lösung der Idealkurve folgen, bei denen also das

Abb. 4.18: Große Verdünnung, die  $r(x)$ -Kurve.

Zusatzpotential  $r^+$  und damit auch „Zusatzvolumen“ und „-entropie“,  $V^+$  und  $S^+$  und verschwinden, ändert sich beim Mischen weder das Volumen, noch versuchen sie Entropie aus der Umgebung aufzunehmen oder nach dorthin abzugeben; ihre Temperatur bleibt konstant, genauso, als ob man verschiedene Teile desselben Stoffes vereinigte. Aus diesem Grunde pflegt man solche Mischungen als „ideal“ zu bezeichnen. In der Tat wird  $\Delta_M V = 0$ , nicht aber  $\Delta_M S$ , denn das wegen  $x_i < 1$  stets positive Glied  $-R \cdot \sum n_i \cdot \ln x_i$  bleibt bestehen. Der gesamte Entropiebedarf ist größer geworden, so daß die Mischung sich abkühlen müßte, wenn keine Entropie von außen nachströmen kann. Daß dies trotzdem nicht der Fall ist, liegt daran, daß beim Mischen durch den Potentialfall der Stoffe Energie entbunden wird und dabei gerade soviel Entropie entsteht, daß der Fehlbetrag ausgeglichen wird. Die Verlustarbeit  $W_v$  ergibt sich einfach aus dem Unterschied der potentiellen Energie der Stoffe vor und nach der Vereinigung, die entstandene Entropie  $S_e$  aus dem Quotienten  $W_v/T$ :

$$W_v = \sum n_i (r_i^\circ - r_i) = - \sum n_i RT \cdot \ln x_i, \quad S_e = -R \cdot \sum n_i \ln x_i \quad . \quad (4.73)$$

Das Potential in Abhängigkeit von  $x$  zeigt Abb. 4.18. Der Kurvenverlauf ist besonders in der Nähe der Punkte  $x = 0$  und  $x = 1$  bemerkenswert. Untersucht man das Verhalten eines Stoffes bei starker Verdünnung, dann fällt die Änderung von  $r^+$  gegenüber dem gegen  $-\infty$  strebenden Glied  $RT \cdot \ln x$  nicht ins Gewicht. Man kann dann  $r^+$  durch den konstanten Grenzwert  $r_0^+$  für  $x = 0$  ersetzen und schreiben:

$$r = (r^\circ + r_0^+) + RT \cdot \ln x \quad (x \ll 1) \quad (4.74)$$

Aus dieser Beziehung ergibt sich umgekehrt wegen der besonderen Eigenschaften homogener Bereiche auch eine Aussage über den Verlauf in der Umgebung des Punktes  $x = 1$ . Um sie herzuleiten, greifen wir auf die GIBBS-DUHEMSche Gleichung zurück (vgl. Abschn. 4.6.2.), wobei wir uns der Einfachheit halber auf zwei Stoffe beschränken:

$$d(E - E) = -Vdp + SdT + ndr + n_F dr_F = 0 \quad . \quad (4.75)$$

Wir leiten nach  $x$  bei festem  $p$  und  $T$  ab (teilen durch  $dx$ ) und stellen die Glieder etwas um:

$$\left( \frac{dr}{dx} \right)_{pT} = - \frac{n_F}{n} \left( \frac{dr_F}{dx} \right)_{pT} = - \frac{n_F}{n} \left( \frac{dr_F}{dx_F} \right)_{pT} \left( \frac{dx_F}{dx} \right)_{pT} \approx -x_F \cdot \frac{RT}{x_F} \cdot (-1) \quad . \quad (4.76)$$

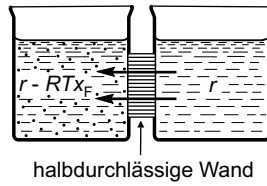


Abb. 4.19: Osmose.

Beim zweiten Schritt haben wir  $(dr_F/dx)_{pT}$  mit  $dx_F$  erweitert. Beim dritten Schritt wurde  $x_F$  als klein vorausgesetzt und berücksichtigt, daß dann  $n_F/n \approx x_F$  ist, daß wir in diesem Falle  $r_F$  in der Gestalt  $(r_F^\circ - r_{F0}^+) + RT \cdot \ln x_F$  ansetzen dürfen und daß schließlich  $x_F = 1 - x$  ist. Aus der Gleichung lesen wir ab, daß die  $r(x)$ -Kurven für  $x \approx 1$  bzw.  $x_F \approx 0$  die Steigung  $RT$  haben. Der Potentialabfall einer reinen Substanz beim Zumischen einer kleinen Menge  $x_F$  eines Fremdstoffes ist also allgemein

$$r = r^\circ - RTx_F \quad (x_F \ll 1) \quad . \quad (4.77)$$

#### 4.7.4 Osmose, Siede- und Gefrierpunkt verdünnter Lösungen

Das gemeinsame dieser Erscheinungen ist, daß sie im wesentlichen durch den Potentialverlauf in der Nähe von  $x = 1$  bestimmt werden. Da in diesem Bereich wie in der Umgebung von  $x = 0$  die individuellen Eigenschaften der Stoffe zurücktreten, gelten hier recht allgemeine, von substanzspezifischen Größen weitgehend unabhängige Gesetze.

##### a) Osmose

Wir betrachten ein Gefäß, das  $n$  Mole einer Flüssigkeit enthält. Wenn man eine geringe Menge  $n_F$  eines Fremdstoffes darin auflöst, sinkt das Potential  $r$  der Flüssigkeit um  $RT \cdot x_F \approx RT \cdot n_F/n$ . Denken wir uns jetzt das Gefäß durch eine nur für das Lösungsmittel durchlässige Wand mit einem weiteren Behälter verbunden (Abb. 4.19), in dem die Flüssigkeit rein vorliegt. Dann dringt diese wegen des Potentialgefälles durch die Wand in die Lösung. Der Zustrom kann unterdrückt werden, wenn man durch Druckerhöhung auf die Lösung den Potentialverlust wieder ausgleicht:

$$-RT \cdot \frac{n_F}{n} + V_m \cdot \Delta p = 0 \quad . \quad (4.78)$$

Nach Multiplikation mit  $n$  folgt für den „osmotischen Druck“  $\Delta p$ , falls  $V = n \cdot V_m$  das Volumen der Flüssigkeit bedeutet – den winzigen Beitrag  $V_F \cdot n_F$  des Fremdstoffes vernachlässigen wir – (VAN'T HOFF'sche Gleichung):

$$\Delta p = n_F \frac{RT}{V} \quad . \quad (4.79)$$

##### b) Dampfdruckerniedrigung

Die reine Flüssigkeit mag mit ihrem Dampf ( $\cdot$ ) beim Druck  $p$  im Gleichgewicht sein ( $r$

=  $r'$ ). Durch Auflösen eines Fremdstoffes, den wir uns schwerflüchtig denken, wird das Gleichgewicht gestört, und der Dampf müßte wegen seines zu hohen Potentials an der Lösungsoberfläche kondensieren. Man kann das Gleichgewicht durch Druckminderung um  $\Delta p$  wiederherstellen, weil das Potential  $r'$  des Dampfes wegen des weit größeren Molvolumens  $V'_m = RT/p$  schneller absinkt als das der Flüssigkeit ( $\Delta p < 0!$ ):

$$r - RTx_F + V_m \cdot \Delta p = r' + V'_m \cdot \Delta p = r' + RT \cdot \frac{\Delta p}{p} \quad . \quad (4.80)$$

Da das Glied  $V_m \cdot \Delta p$  gegen  $V'_m \cdot \Delta p$  vernachlässigbar klein ist, folgt für die „Dampfdruckerniedrigung“ (RAOULTSches Gesetz):

$$\Delta p = -x_F \cdot p \quad . \quad (4.81)$$

#### c) Änderung der Siede- und Gefrierpunkte

Wenn  $T_K$  die Siedetemperatur der Flüssigkeit ist, für die also  $r$  mit dem Potential des Dampfes  $r'$  bei 1.013 bar übereinstimmt, dann wird  $T_K$  erhöht, falls man in der Flüssigkeit einen Fremdstoff auflöst. Um nämlich das gegenüber der Lösung jetzt zu hohe Dampfpotential zu vermindern, kann man, statt den Druck zu erniedrigen, auch die Temperatur erhöhen – der Temperaturkoeffizient der  $r$ -Werte ist ja negativ und für Gase besonders groß – (Abb. 4.20):

$$r - RTx_F - S_m \Delta T = r' - S'_m \Delta T \quad . \quad (4.82)$$

Durch Umrechnen ergibt sich die Siedepunktserhöhung zu

$$\Delta T_K = \frac{RT}{\Delta_V S} x_F \quad . \quad (4.83)$$

Meist ersetzt man in dieser Gleichung die Verdampfungsentropie  $\Delta_V S = S'_m - S_m$  durch die Verdampfungswärme  $\bullet T \cdot \Delta_V S$ .

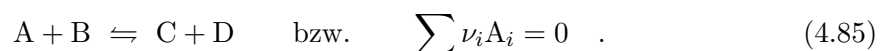
Anders als der Siedepunkt wird der Gefrierpunkt  $T_F$  einer Lösung erniedrigt. Durch eine ähnliche Überlegung erhält man

$$\Delta T_F = -\frac{RT}{\Delta_S S} x_F \quad , \quad (4.84)$$

wobei jetzt  $\Delta_S S$  die Schmelzentropie bedeutet. Für eine 1-molare wäßrige Lösung beträgt  $\Delta T_K$  etwa 0.5 K und  $\Delta T_F$  etwa  $-2$  K.

#### 4.7.5 Massenwirkungsgesetz

Wir betrachten eine Umsetzung in einer festen, flüssigen oder gasförmigen Lösung:



Solange  $\Delta_R r < 0$  ist, wandeln sich die Ausgangsstoffe um, und deren Gehalt in der Lösung und damit auch ihr Potential sinken, während die entsprechenden Größen für die Endstoffe

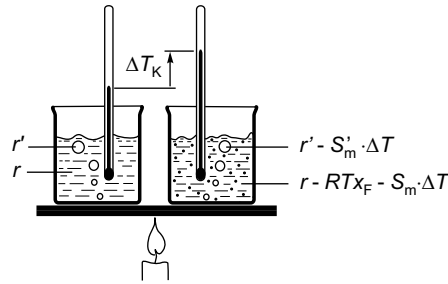


Abb. 4.20: Siedepunktserhöhung.

steigen. Die Reaktion kommt zum Stillstand, wenn  $\Delta_R r = 0$  geworden ist. Die Gehalte, bei denen dieser Zustand erreicht ist, lassen sich leicht aus dieser „Gleichgewichtsbedingung“ berechnen. Sofern die Konzentrationen gering sind, können wir für die Potentiale  $r$  der beteiligten Stoffe vereinfachend ansetzen:

$$r = (r^\circ + r_0^+) + RT \cdot \ln x \quad (4.86)$$

und erhalten dann

$$\Delta_R r = \Delta_R(r + r_0^+) + RT \cdot \Delta_R \ln x = 0 \quad . \quad (4.87)$$

Nach Division durch  $RT$  und Erheben in den Exponenten der Zahl  $e$  entsteht

$$e^{\Delta_R \ln x} = e^{-\Delta_R(r^\circ + r_0^+)/RT} = K \quad . \quad (4.88)$$

$K$  hängt von  $p$  und  $T$  ab, nicht aber von den  $x_i$ . Wenn man den Ausdruck links ausrechnet, erhält man das bekannte „Masenwirkungsgesetz“:

$$\frac{x_A \cdot x_B}{x_C \cdot x_D} = K \quad \text{bzw.} \quad x_1^{\nu_1} \cdot x_2^{\nu_2} \cdot \dots = K \quad . \quad (4.89)$$

Statt der  $x_i$  werden bei Gasmischungen gern die Teildrücke  $p_i = x_i \cdot p$  und bei festen und flüssigen Gemischen die Konzentrationen  $c_i = x_i n/V$  ( $n = \sum n_i =$  Gesamtmenge der Stoffe) eingeführt.

#### 4.7.6 Lösungsgleichgewichte

Bei nicht zu hohen Gasdrücken bzw. bei geringen Gehalten eines Stoffes in einer Mischung durften wir für die Potentiale schreiben (vgl. Abschn. 4.7.2.):

$$r = r_0 + RT \cdot \ln \frac{p}{p_0} \quad \text{bzw.} \quad r = (r^\circ + r_0^+) + RT \cdot \ln x \quad . \quad (4.90)$$

Erhöht man  $x$  bzw.  $p$  um den Faktor  $\alpha$ , dann wächst  $r$  in beiden Fällen um denselben Betrag  $RT \cdot \ln \alpha$ . Wenn wir dies beachten, können wir eine Reihe von Gesetzen und Beziehungen unmittelbar erfassen.

##### a) Löslichkeit von Gasen

Wenn ein Körper oder eine Flüssigkeit mit einem Gas in Berührung ist, dann diffundiert

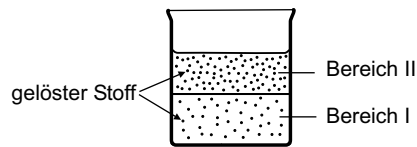


Abb. 4.21: Verteilungsgleichgewicht.

dieses solange hinein, bis das Potential des Gases im Innern ebenso hoch ist wie außen. Solange der Druck  $p$  außen und der Gehalt  $x$  im Körper gering sind, sind beide Größen einander proportional (HENRYSches Gesetz):

$$x \sim p \quad . \quad (4.91)$$

Denn wenn wir den Druck um  $\alpha$  steigern, muß, um die Potentialgleichheit zu bewahren, auch  $x$  im selben Verhältnis anwachsen. Im Grunde ist noch die Druckabhängigkeit des  $r$ -Wertes für das gelöste Gas im Körper zu beachten, doch ist dieser Einfluß verschwindend gering.

b) Verteilungsgleichgewichte

Ganz ähnlich ergibt sich, daß die Gehalte  $x$  und  $x'$  eines gelösten Stoffes in zwei aneinandergrenzenden Bereichen (Abb. 4.21), wenn Gleichgewicht herrschen soll, für kleine  $x$ -Werte einander proportional sein müssen (NERNSTscher Verteilungssatz):

$$x \sim x' \quad . \quad (4.92)$$

c) Löslichkeitsprodukt

Ganz allgemein gilt, daß ein Stoff, wenn er von einer Flüssigkeit umspült wird, sich auszulösen beginnt. Das in dem reinen Lösungsmittel äußerst niedrige Potential  $r$  dieser Substanz – für  $x \rightarrow 0$  strebt  $r = (r^\circ + r^+) + RT \cdot \ln x \rightarrow -\infty$  – steigt rasch an. Der Vorgang kommt zum Stillstand, wenn das Potential  $r$  in der Lösung dem des Festkörpers  $r'$  die Waage hält. Dissoziiert der Stoff beim Lösen wie beispielweise ein Salz im Wasser:



dann müssen die Dissoziationsprodukte gemeinsam den Ausbreitungstrieb  $r'$  auffangen:  $r' = r_A + r_B$ . Wird der Gehalt eines Spaltproduktes  $x_A$  um  $\alpha$  erniedrigt, dann muß der des zweiten  $x_B$  um  $\alpha$  erhöht werden, um das Gleichgewicht zu erhalten – hinreichend geringe Konzentrationen vorausgesetzt. Das Produkt

$$x_A \cdot x_B = L \quad (4.94)$$

muß konstant bleiben.  $L$  ist das sogenannte „Löslichkeitsprodukt“ des Stoffes AB. Überschreitet das Produkt  $x_A \cdot x_B$  infolge irgendeiner Maßnahme den Wert  $L$ , das heißt, wird  $r_A + r_B > r'$ , dann scheidet sich der Stoff AB zwangsläufig aus der Lösung aus. Wenn ein Stoff in mehrere Ionen zerfällt, dann erhält  $L$  entsprechend viele Faktoren.

## d) Löslichkeit und Temperatur

Die Löslichkeit eines Stoffes kann mit wachsender Temperatur zu- oder abnehmen, je nachdem, ob das Potential der gelösten oder reinen Substanz,  $r$  oder  $r'$ , schneller sinkt bzw.  $S_m$  oder  $S'_m$  größer ist. Die Entropie ist ja der Temperaturkoeffizient der  $r$ -Werte. Falls demnach die „Lösungsentropie“  $\Delta_L S = S_m - S'_m$  oder die „Lösungswärme“<sup>•</sup>  $T \cdot \Delta_L S$  positiv ist – in diesem Falle wird Entropie beim Auflösen aus der Umgebung aufgenommen –, steigt die Löslichkeit mit der Temperatur an. Zum selben Ergebnis kommen wir auch, wenn wir den Lösungsvorgang als Umsetzung  $A_{\text{rein}} \rightarrow A_{\text{gelöst}}$  auffassen und eine Kopplung der Laufzahl und der Entropiezufuhr annehmen.

## 4.8 Einwirkungen äußerer Felder

Wenn man den Einfluß äußerer Felder auf das Stoffpotential berücksichtigt, lassen sich die hierdurch verursachten stofflichen Änderungen berechnen.

Als Beispiel betrachten wir die Gasverteilung in der Lufthülle. Da man die Arbeit  $W_m = M_m \cdot g \cdot h$  benötigt, um 1 mol eines Stoffes bei festem  $p$  und  $T$  vom Erdboden in die Höhe  $h$  zuheben, ist  $r$  dort oben um  $M_m \cdot g \cdot h$  größer als  $r_0$  am Boden (vgl. auch Abschn. 4.3.3.):

$$r = r_0 + M_m \cdot g \cdot h \quad . \quad (4.95)$$

Gleichgewicht herrscht, wenn der Ausbreitungstrieb überall denselben Wert hat. Um die Zunahme des Potentials  $M_m \cdot g \cdot dh$  bei einem Höhengewinn um  $dh$  auszugleichen, muß der Druck  $p$  sinken, wobei sich  $r$  um  $V_m \cdot dp$  bzw. bei Gasen um  $(RT/p) \cdot dp$  ändert:

$$M_m \cdot g \cdot dh + \frac{RT}{p} dp = 0 \quad , \quad \text{woraus} \quad \frac{dp}{p} = -\frac{M_m g}{RT} dh \quad (4.96)$$

folgt. Integriert und entlogarithmiert man die Gleichung, dann ergibt sich die „Barometrische Höhenformel“:

$$p = p_0 \cdot \exp\left(\frac{-M_m \cdot g \cdot h}{RT}\right) \quad (4.97)$$

Ein Magnetfeld  $H$  muß die Dissoziation des Jod-Dampfes



begünstigen, weil es den Umsetzungstrieb der paramagnetischen Jodatome, die in das Feld hineingezogen werden, gegenüber dem diamagnetischen  $\text{J}_2$ , das aus dem Felde gedrängt wird, erniedrigt. Zur Berechnung kann man zum Beispiel von der Hauptgleichung  $dE = -p \cdot dV + H \cdot dM + T \cdot dS + r_1 \cdot dn_1 + r_2 \cdot dn_2$  des Gasgemisches ausgehen und  $(dr_i/dH)_{pTn_1n_2}$  durch Stürzen ermitteln usw. .

## Kapitel 5

# Thermodynamik

## Entropieerzeugender Vorgänge

In diesem Abschnitt wollen wir die Wechselwirkungen von Entropie-, Ladungs-, Stoffströmen usw. behandeln, die man gewöhnlich unter der Überschrift „Thermodynamik der irreversiblen Vorgänge“ zusammengefasst. Das begriffliche und Mathematische Gefüge ähnelt in vielen Einzelheiten dem Denkmodell, das wir unter dem Stichwort „elastische Kopplung“ kennengelernt haben. Ehe wir allgemeinere Systeme erörtern, wollen wir uns wieder an einem mechanischen Beispiel orientieren.

### 5.1 Mechanisches Beispiel

Wir betrachten zwei nebeneinanderliegende, ebenmäßige Quader, die unter sich und mit der glatten Unterlage durch einen zähen Schmierfilm von gleichbleibender Dicke verbunden sind (Abb. 5.1). Die beiden Klötze mögen durch Zugkräfte  $F$  und  $F'$  parallel zueinander mit den Geschwindigkeiten  $v = dl/dt$  und  $v' = dl'/dt$  gleichförmig bewegt werden ( $l, l' =$  Lagekoordinaten,  $t =$  Zeit). Während bei dem elastischen Körper die Arbeit der Kräfte als Energie gespeichert wurde,

$$dW_g = Fdl + F'dl' \quad , \quad (5.1)$$

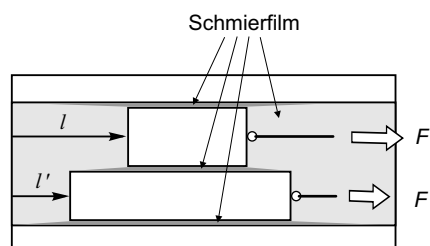


Abb. 5.1: Entropieerzeugung durch Reibung.

und bei Umkehr des Vorganges rückgewinnbar war, wird sie hier zur Entropieerzeugung verbraucht, geht also „verloren“:

$$dW_v = Fdl + F'dl' \quad (5.2)$$

( $W_g$  = gespeicherte Arbeit,  $W_v$  = verlorene Arbeit).

Die in der Zeiteinheit umgesetzte Energie, die Verlustleistung, eine im folgenden wichtige Größe, beträgt

$$P_v = \frac{dW_v}{dt} = Fv + F'v' \quad . \quad (5.3)$$

Ein weiterer Unterschied ist, daß die Kräfte nicht von den Lagen  $l, l'$  abhängen, sondern von den Geschwindigkeiten, und zwar wegen der Kopplung von beiden zugleich:

$$F = F(v, v') ; \quad F' = F'(v, v') \quad . \quad (5.4)$$

Bei einer Beschleunigung des Gleitens um  $dv, dv'$  ändern sich  $F$  und  $F'$  um

$$\begin{aligned} dF &= \left( \frac{dF}{dv} \right)_{v'} dv + \left( \frac{dF}{dv'} \right)_v dv' \quad , \\ dF' &= \left( \frac{dF'}{dv} \right)_{v'} dv + \left( \frac{dF'}{dv'} \right)_v dv' \quad . \end{aligned} \quad (5.5)$$

Die beiden gemischten Koeffizienten links unten und rechts oben sind wieder wie in den entsprechenden, früher betrachteten Differentialen (vgl. abschn. 3.1.4.) durch die Kopplung bedingt, und zwar beschreibt  $(dF'/dv)_{v'}$ , den Einfluß der Bewegung auf die am zweiten Klotz angreifende Kraft und  $(dF/dv')_v$  den entsprechenden Umkehreffekt. Damals konnten wir aus dem Energiesatz folgern, indem wir  $F$  und  $F'$  als Ableitungen von  $E$  darstellten und den SCHWARZSchen Satz anwandten, daß die beiden gemischten Maße gleich sein müssen. Hier entfällt diese Möglichkeit, weil wir keine dem Energiedifferential entsprechende,  $F, F', v, v'$  verknüpfende Gleichung besitzen.

Trotzdem haben beide Koeffizienten denselben Wert, was sich an dieser Stelle einfach daraus ergibt, daß  $F$  und  $F'$  sich additiv aus der Reibungskraft gegenüber der Unterlage und derjenigen gegenüber dem Nachbarklotz zusammensetzen, wobei die erstere nur von  $v$  bzw.  $v'$  abhängt und die letztere allein vom Unterschied  $v - v'$ :

$$F = f(v) + g(v - v') , \quad F' = h(v') - g(v - v') \quad . \quad (5.6)$$

Bildet man die fraglichen Ableitungen, dann sieht man, daß sie gleich sind. Anschaulich heißt dies, daß die wechselseitige Kopplung der Klötze gleich stark ist, was selbstverständlich zu sein scheint. Formal bedeutet dies aber zugleich, daß alle sinnvoll aus  $F, v, F', v'$  gebildeten Differentialquotienten stürzbar sind. Denn Voraussetzung für die Stützregel war ja, daß zwischen irgend  $2n$  Veränderlichen  $x_1 \dots x_n, y_1 \dots y_n$  ein Zusammenhang besteht, indem für die  $y$  als Funktion der  $x$  die Symmetriebeziehung

$$\left( \frac{dy_i}{dx_j} \right)_{x_j} = \left( \frac{dy_j}{dx_i} \right)_{x_i} \quad (i, j = 1 \dots n) \quad (5.7)$$

gilt (vgl. Abschn. 3.2.2.). Wenn man  $n = 2$  setzt und die  $y$  durch  $F$ ,  $F'$  und die  $x$  durch  $v$ ,  $v'$  austauscht, wird erkennbar, daß die Voraussetzung tatsächlich erfüllt ist.

Die bei einer Bewegung der Klötze beobachteten verschiedenen Wirkungen können wir wie früher einteilen und durch entsprechende Beiwerte kennzeichnen:

a) Hauptwirkung

Je schneller ein Klotz bewegt wird, desto größer ist die entstehende Gegenkraft:

$$\left(\frac{dF}{dv}\right)_{v'} > 0, \quad \left(\frac{dF'}{dv'}\right)_{v'} > 0 \quad . \quad (5.8)$$

b) Nebenwirkung

Bei einer Steigerung der Geschwindigkeit  $v$  oder der Kraft  $F$  finden wir, daß der andere Quader schneller mitzugleiten beginnt, wenn man die auf ihn wirkende Kraft  $F'$  konstant hält, oder daß bei gleicher Geschwindigkeit  $v'$  die notwendige Zugkraft  $F'$  sinkt:

$$\left(\frac{dv'}{dv}\right)_{F'} > 0, \quad \left(\frac{dv'}{dF}\right)_{F'} > 0, \quad \left(\frac{dF'}{dv}\right)_{v'} < 0 \dots \quad . \quad (5.9)$$

Die Kopplung der Bewegungen ist also gleichsinnig, da das Vorangleiten des einen Klotzes das des anderen begünstigt und umgekehrt.

c) Rückwirkung

Ein Klotz ist leichter oder schneller zu bewegen, wenn der andere frei mitgleitet ( $F' = 0$ ), als wenn er festgehalten wird ( $v' = 0$ ):

$$\left(\frac{dF}{dv}\right)_{F'} < \left(\frac{dF}{dv}\right)_{v'}, \quad \left(\frac{dv}{dF}\right)_{F'} > \left(\frac{dv}{dF}\right)_{v'} \quad . \quad (5.10)$$

Zusammenfassend können wir sagen, daß sich die Kopplung selbst formal und begrifflich wie beim elastischen Körper behandeln läßt. Das ist kein Wunder, da die zugrundeliegende Struktur ganz ähnlich ist, nur daß an die Stelle der Koordinaten  $x$  die Geschwindigkeiten  $v$  getreten sind.

## 5.2 Der Onsagersche Satz

Die bisherigen Ergebnisse kann man verallgemeinern. Die Verlustleistung  $P_v$  in einem physikalischen System, also die je Zeiteinheit unter Entropieerzeugung verschlissene Arbeit, zerfällt regelmäßig in eine Summe von Produkten aus „Geschwindigkeiten“, „Strömen“ oder „Flüssen“  $v$  und den sie treibenden „Kräften“ oder „Stärken“  $y$ :

$$P_v = y_1 v_1 + y_2 v_2 + \dots + y_n v_n \quad . \quad (5.11)$$

Eine solche Aufteilung haben wir am Beispiel der gekoppelt gleitenden Klötze bereits kennengelernt:  $P_v = F \cdot v + F' \cdot v'$ . Die Summe kann in einfachen Fällen aus einem einzigen Glied bestehen, wie bei einem elektrischen Widerstand, durch den eine Spannung  $U$  den

Strom  $I$  treibt:  $P_v = U \cdot I$ . Oft sind die Bewegungen und Ströme, die die Ursache für die Energieverluste sind, nicht unabhängig voneinander, sondern beeinflussen sich gegenseitig, so daß, die  $y$  als Funktionen aller  $v$  angesehen werden können:

$$y_i = y_i(v_1, v_2, \dots, v_n) \quad (5.12)$$

oder umgekehrt. Wir wollen hier nur nichtentartete Fälle erörtern, bei denen die  $v$  genau dann verschwinden, wenn die verursachten Kräfte zu null werden. Um eine von dem besonderen Vorgang unabhängige Ausdrucksweise zu haben, wollen wir sagen, daß die Geschwindigkeiten selbst gekoppelt sind.

Den obigen Ansatz für die Verlustleistung nennen wir „Hauptgleichung“ des betrachteten Systems gekoppelter Geschwindigkeiten und die darin auf der rechten Seite stehenden Veränderlichen „Hauptgrößen“, von denen die jeweils in einem Produkt gemeinsam vorkommenden ein zusammengehöriges Paar bilden. die Begriffe Haupt- und Nebenmaße seien ganz wie früher definiert. Während wir jedoch bei elastischen Systemen an der Stellung in der Hauptgleichung vor oder hinter dem Differentialzeichen  $d$  erkennen konnten, welche Größe in einem Glied die Stärke und welche die Arbeitskoordinate war, fehlt uns hier ein entsprechendes Kriterium, da die Faktoren beliebig vertauschbar sind. Gewöhnlich wird es aus der Anschauung klar sein, wie eine Größe einzustufen ist, jedoch manchmal versagt dieses Verfahren, so daß eine genauere Begriffsbestimmung unumgänglich ist.

Nun wird  $P_v$  bei einer gedachten Zeitumkehr negativ, denn die entstandene Entropie müßte ja, wenn die Zeit wie in einem zurückgespulten Film rückwärts liefe, verschwinden und die verbrauchte Arbeit wiedererstehen. Als Folge davon muß auch in jedem Summanden genau einer der Faktoren sein Vorzeichen wechseln, denn wenn es beide täten, bliebe das ganze Glied ungeändert. So behalten etwa die vorwärtsziehenden Kräfte an den Klätzen ihre Richtung bei – eine an den Zugschnüren befestigte Federwaage zeigt auch im rücklaufenden Film denselben Ausschlag –, während die Geschwindigkeiten entgegengesetzt gerichtet sind.

Die Hauptgrößen zerfallen also nach ihrem Verhalten bei Zeitumkehr in zwei Arten: Variable mit und ohne Vorzeichenwechsel. Diejenigen Größen, die sich nicht ändern, sind sinngemäß als „Kräfte“ aufzufassen, die übrigen als „Geschwindigkeiten“. In der Regel ist die Zuordnung selbstverständlich, nur bei ausgefallenen Größen wird man zur Entscheidung auf das obige Kriterium zurückgreifen.

Die wesentliche Eigenschaft der früheren Hauptgleichungen war es, daß wir aus ihnen die Anwendbarkeiten der Stützregel auf die aus Hauptgrößen zusammengesetzten Differentialquotienten folgern konnten. Die neue Hauptgleichung hat dieselbe Eigenschaft aufgrund eines von ONSAGER gefundenen Satzes, der besagt, daß die Kopplung der in dieser Gleichung auftretenden Geschwindigkeiten stets symmetrisch ist:

$$\left( \frac{dy_i}{dv_j} \right)_{v_j} = \left( \frac{dy_j}{dv_i} \right)_{v_i} \quad (i, j = 1, 2, \dots, n) \quad . \quad (5.13)$$

Damit sind die Voraussetzungen der Stützregel auch hier erfüllt. Allerdings gilt dieser Satz nur für den Ruhezustand, wenn alle  $v$  und  $y$  verschwinden. Da hier aber Aussagen

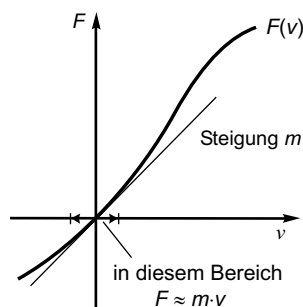
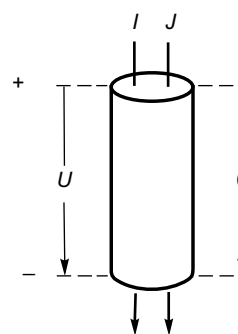
Abb. 5.2:  $F(v)$ -Kurve.

Abb. 5.3: Leitermodell.

über die Steigungen von Kurven oder Flächen gemacht werden, aus denen man auf die Funktionswerte in der Nachbarschaft schließen kann (Abb. 5.2), hat das Gesetz Bedeutung für das ganze Gebiet um den Ruhepunkt, in dem die Steigungen annähernd als konstant gelten können.

### 5.3 Kopplung von Ladungs- und Entropiestrom

Durch ein Drahtstück fließt ein elektrischer Strom  $I$ , wenn an den Enden ein Spannungsunterschied  $U$  vorhanden ist, ein Entropiestrom  $J$ , wenn dazwischen ein Temperaturunterschied  $\vartheta$  herrscht (Abb. 5.3). Gelangt während der Zeit  $dt$  die Ladung  $dQ$  vom Potential  $\varphi + U$  auf das Potential  $\varphi$ , so wird dabei im Leiter die potentielle Energie  $U \cdot dQ$  frei. Beim gleichzeitigen Fluß der Entropiemenge  $dS$  vom Potential  $T + \vartheta$  auf das Potential  $T$  wird entsprechend die Energie  $\vartheta \cdot dS$  entbunden, so daß die gesamte Verlustarbeit  $dW_v = U \cdot dQ + \vartheta \cdot dS$  beträgt. Die Verlustleistung  $P_v = dW_v/dt$  ergibt sich durch Ableiten nach der Zeit (Teilen durch  $dt$ ):

$$P_v = U \cdot I + \vartheta \cdot J \quad . \quad (5.14)$$

Das ist die Hauptgleichung unseres Systems, wobei  $I = dQ/dt$  und  $J = dS/dt$  den Geschwindigkeiten  $v$  und  $U$  und  $\vartheta$  den Kräften  $y$  entsprechen. die Ströme sind in der Regel miteinander gekoppelt, und zwar wechselseitig gleichstark, wie wir aus dem letzten Abschnitt wissen, jedenfalls solange sie  $U$  und  $\vartheta$  noch proportional sind. Für den elektrischen Strom bedeutet dies zum Beispiel, daß wir uns im Gültigkeitsbereich des OHMSchen Gesetzes bewegen müssen.

Wegen dieser Kopplung, die wir hier als gleichsinnig annehmen wollen – auch der Gegensinn ist möglich –, ist ein Ladungsstrom gleichzeitig mit einem Entropiefluß verbunden, selbst wenn kein Temperaturunterschied besteht. Als Maß für die Kopplung kann man die „Überföhrungsentropie“  $\epsilon$  benutzen, das ist die je Ladungseinheit bei unbehindertem Fließen der Entropie ( $\vartheta = 0$ ) mitbeförderte Menge:

$$\epsilon \equiv \left( \frac{dJ}{dI} \right)_{\vartheta} \quad (5.15)$$

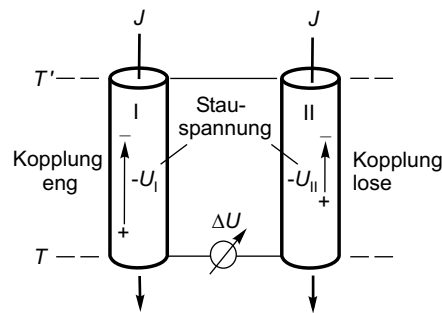


Abb. 5.4: Prinzip eines Thermoelements.

$\epsilon$  hängt von der Art und dem Zustand des Werkstoffes ab und verschwindet am absoluten Nullpunkt, da die Körper dort keine abgebbare Entropie mehr enthalten, so daß auch keine durch den elektrischen Strom überführt werden kann. Für Kupfer und Eisen bei  $0^\circ\text{C}$  gelten zum Beispiel die  $\epsilon$ -Werte  $+1.7 \cdot 10^{-6}$  bzw.  $-17 \cdot 10^{-6}$  (J/K)/C. Ein Strom von 1 A braucht hiernach eine Woche, um durch einen Kupferdraht die Entropiemenge 1 J/K (ausreichend, um  $1\text{ cm}^3$  Eis zu schmelzen) zu verschieben.

Umgekehrt zieht die fließende Entropie die Ladungen mit. Wenn man den elektrischen Stromstoß verhindert, muß durch Ladungsstau eine Gegenspannung entstehen, deren Stärke durch den Beiwert  $-(dU/d\vartheta)_{I=0}$ , die absolute differentielle Thermospannung, gemessen wird (thermoelektrischer oder SEEBECKEeffekt). Dieser Koeffizient stimmt mit  $\epsilon$  überein, wie man durch Stürzen sofort zeigen kann. Die gesamte, in einem längeren Draht auftretende „Stauspannung“  $-U$  erhält man durch Summieren der Teilspannungen  $-dU = \epsilon \cdot dT$  an allen Teilstücken:

$$-U = \int_{\text{Anf.}}^{\text{End.}} \epsilon(T) dT \quad . \quad (5.16)$$

die Integration ist notwendig, weil  $\epsilon$  von  $T$  abhängt und bei größeren Temperaturunterschieden zwischen den Enden  $T$  nicht mehr als konstant gelten kann. Daß  $\epsilon$  und damit auch die gesamte Thermospannung  $-U$  je nach Werkstoff verschieden ist, wird zum Bau von Thermoelementen ausgenutzt (Abb. 5.4). Gemessen wird der Unterschied der Stauspannung in zwei Leitern. Zu beachten ist, daß auch in den Zuleitungen Thermospannungen zu erwarten sind, so daß in ihnen Entropieströme fließen.

Unterbindet man den Entropiefluß ( $J = 0$ ) in einem Drahtstück (Länge  $l$ , Querschnitt  $A$ ), dann wird das Strömen der Ladungen erschwert, der elektrische Widerstand steigt. Den Zuwachs  $\Delta R$  gegenüber dem Wert  $R = (dU/dI)_{\vartheta}$  bei freiem Entropiefluß ( $\vartheta = 0$ ) können wir nach bekanntem Muster berechnen (Rückschneiden auf  $\vartheta, I$ ):

$$\Delta R = \left( \frac{dU}{dI} \right)_J - \left( \frac{dU}{dI} \right)_{\vartheta} = \left( \frac{dU}{d\vartheta} \right)_I \cdot \left( \frac{d\vartheta}{dI} \right)_J = \frac{\left( \frac{dJ}{dI} \right)_{\vartheta}^2}{\left( \frac{dJ}{d\vartheta} \right)_I} = \frac{\epsilon^2}{G} \quad (5.17)$$

$G = (dJ/d\vartheta)_I$  ist der Entropieleitwert im stromlosen Zustand ( $I = 0$ ). Tabelliert werden nicht  $R$  und  $G$ , sondern der spezifische Widerstand  $\rho$  ( $R = \rho \cdot l/A$ ) und die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$ , das  $T$ -fache der Entropieleitfähigkeit  $\Lambda$  ( $G = \Lambda \cdot A/l$ ). Für einen Eisendraht

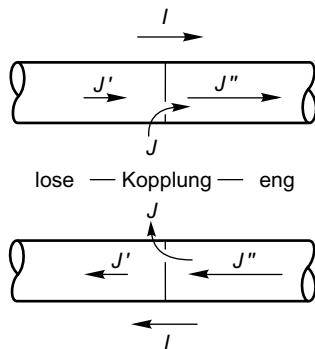


Abb. 5.5: PELTIEReffekts.

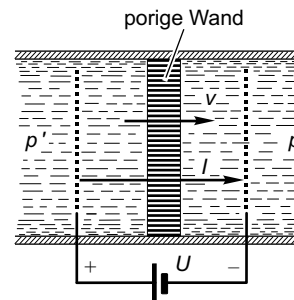


Abb. 5.6: Strömungsspannung.

bei  $0^\circ \text{C}$  ( $\rho = 8.6 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$ ,  $\Lambda = 0.30 \text{ W/K}^2\text{m}$ ) beträgt der relative Unterschied  $\Delta R/R = 1.1\%$ ; die thermische Rückwirkung ist also beträchtlich.

Thermische und elektrische Leitfähigkeit,  $\Lambda$  und  $\gamma = 1/\rho$ , sind übrigens für Metalle einander proportional, weitgehend unabhängig von deren Art, Zusammensetzung und der Temperatur(!)

$$\Lambda \sim \gamma \quad (\text{WIEDEMANN-FRANZsche Regel}). \quad (5.18)$$

Fließt ein elektrischer Strom  $I$  durch die Berührungsfläche zweier Leiter, bei denen die Kopplung im ersten Leiter (') geringer ist als im zweiten (''), dann kühlt sich die Übergangsstelle ab, weil mehr Entropie wegbefördert wird als herangetragen (PELTIEReffekt). Bei umgekehrter Stromrichtung erhitzt sich die Stelle (Abb. 5.5).

Die bei konstanter Temperatur im ersten Falle von außen zufließende Entropie  $J$  ergibt sich aus der Differenz der in den Leitern mit dem Ladungsstrom beförderten Entropieeinträge.

$$J = J'' - J' = (\epsilon'' - \epsilon')I \quad . \quad (5.19)$$

Bei einer strengeren Behandlung der thermoelektrischen Erscheinungen muß man beachten, daß die Ladungen an die Elektronen gebunden sind und daß deren Potential nicht nur durch  $\varphi$  allein, sondern wie bei einem Stoff auch durch die materielle Umgebung mitbestimmt wird.

## 5.4 Weitere Beispiele

Es gibt nun eine ganze Reihe anderer Fälle, in denen Ströme merklich gekoppelt sind. So beobachtet man beim Hindurchpressen von Wasser durch einen feinporigen Körper, daß sich zwischen Ein- und Austrittsstelle ein Unterschied des elektrischen Potentials ausbilden kann („Strömungsspannung“) und daß umgekehrt das Wasser aus dem durchfeuchteten Körper abtropft, wenn man einen Ladungsstrom hindurchschickt („Elektroosmose“). Zur rechnerischen Behandlung betrachten wir besser die in Abb. 5.6 gezeigte Anordnung. Durchdringt die Wassermenge  $dn$  die Wand, dann wird die Energie  $\Delta r \cdot dn$  frei, wenn  $\Delta r$

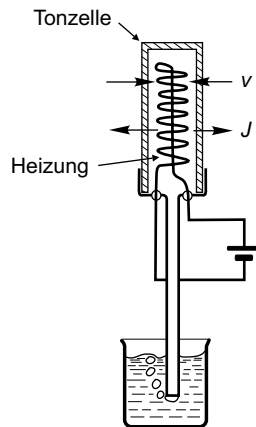


Abb. 5.7: KNUDSENEffekt.

den Unterschied der Stoffpotentiale auf beiden Seiten bedeutet. In der Zeiteinheit wird demnach die Arbeit  $\Delta r \cdot J_n$  verschlissen, wobei  $J_n = dn/dt$  den Stofffluß darstellt. Um die gesamte Verlustleistung  $P_v$  zu erhalten, sind noch die elektrischen Verluste  $U \cdot I$  zu addieren, so daß die Hauptgleichung lautet:

$$P_v = \Delta r \cdot J_n + U \cdot I \quad . \quad (5.20)$$

Die Berechnung einzelner Beiwerte ist dann wie üblich möglich. Da hier übrigens  $\Delta r = V_m \cdot \Delta p$  ist (vgl. Abschn. 4.3.3.) und  $V_m \cdot J_n$  das in der Zeiteinheit durch die Wand dringende Wasservolumen  $v$  beschreibt, können wir den Stofffluß auch als eine durch das Druckgefälle getriebene Volumenströmung  $v$  auffassen:

$$P_v = \Delta p \cdot v + U \cdot I \quad . \quad (5.21)$$

Eine Kopplung zwischen Stoff- und Entropiefluß kann man in dem in Abb. 5.7 gezeigten Versuch beobachten. Die im Innern der elektrisch geheizten Tonzelle entwickelte Entropie verursacht beim Durchströmen der Zellenwände eine entgegengesetzte Wanderung der Luft durch die Poren (KNUDSENEffekt). Verschließt man das angesetzte Rohr – es genügt, das Rohrende etwas tiefer einzutauchen –, dann staut sich die Luft im Innern, bis ein sich aufbauender kleiner Überdruck den Stoffstrom zum Stehen bringt. Die Hauptgleichung für die Vorgänge in der Tonwand lautet, wenn man berücksichtigt, daß Luft ein Stoffgemisch ist,

$$P_v = \Delta T \cdot J + \Delta r_1 \cdot J_1 + \Delta r_2 \cdot J_2 + \dots \quad (5.22)$$

Mit Hilfe der Kopplungsvorstellung können die möglichen Effekte leicht vorhergesagt und auch berechnet werden.

Die Übertragung der Gedankengänge und Rechenverfahren auf verwandte Erscheinungen wie Thermodiffusion, Membranpotentiale, negative Osmose usw. sollte keine Schwierigkeiten mehr bereiten.

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Wärmeerzeugung . . . . .	8
2.2	Wärmeverteilung . . . . .	9
2.3	Wärmeübergang . . . . .	9
2.4	Gewicht der Wärme. . . . .	9
2.5	Ausdehnung und Wärmeaustausch - Gummiband. . . . .	10
2.6	Ausdehnung und Wärmeaustausch - Gas im Kolbenprober. . . . .	10
2.7	Ausdehnung und Wärmeaustausch - Schwamm als Modell. . . . .	10
2.8	Wirkungen der Wärme. . . . .	11
2.9	Zyklisches Spannen und Entspannen des Gummibands . . . . .	12
2.10	Modelhaftes Aufteilen einer Wärmemenge. . . . .	13
2.11	Prinzip der Eiswasserflasche. . . . .	14
2.12	Vergleich Kolbenprober - Wasserspritze. . . . .	14
2.13	Schematischer Ablauf einer Wärmemessung*. . . . .	15
2.14	Potentielle Energie und Energiesatz beim Wärmeübertragung*. . . . .	18
2.15	Vergleich elektrische Ladung und Wärme* im Potentialfeld. . . . .	19
2.16	Thermische Spannung und Wärmeübertragung*. . . . .	20
2.17	Temperatur als thermische Spannung. . . . .	21
2.18	Vergleich einer Wärmekraftmaschine mit einem Wasserrad. . . . .	22
2.19	Wärmekapazität*: Temperatur $T$ als Funktion des Entropiegehalts $S$ . . . . .	22
2.20	Absolute Temperatur und das Dehnen eines Gummibands. . . . .	23
2.21	Absolute Temperatur und das Biegen eines Flacheisens. . . . .	23
2.22	Wärmeerzeugung* durch elektrischen Strom. . . . .	25
2.23	Bestimmung von Wärmekapazitäten*. . . . .	26
2.24	Wärmeleitung*. . . . .	27
2.25	Wärmeleitung* und Potentialfall. . . . .	28
2.26	Metapher für das thermodynamik Lehrgebäude. . . . .	34
3.1	Kraft-Weg-Diagramm für das Dehnen eines Gummibands. . . . .	38
3.2	Beispiele für elastische Systeme. . . . .	39
3.3	Beispiele für die Kopplung zweier Kräfte. . . . .	40
3.4	$F(l, l')$ -Flächen. . . . .	42
3.5	Beispiele für unstabile Gleichgewichte. . . . .	44

3.6	Kopplung eines normalen Stempels mit einem „Entropiestempel“ . . . . .	56
3.7	Messen von Wärmeeffekten* beim Dehnen eines Gummibands. . . . .	59
3.8	Thermische Effekte beim Dehnen eines Stahldrahts. . . . .	60
3.9	Kraft-Weg-Diagramm für einen Stahldraht. . . . .	61
3.10	Messung der thermischen Effekte beim Stahldraht. . . . .	62
3.11	Druck, Kraft und Volumenarbeit beim unregelmäßigen Körper. . . . .	63
3.12	pVT-Diagramm. . . . .	64
3.13	STp-Diagramm. . . . .	65
3.14	Ladungs- und Entropiefluss im Akkumulator. . . . .	68
3.15	Piezoelektrischer Kristall. . . . .	69
3.16	Magnetisierungs-Experiment. . . . .	71
3.17	Arbeitender Bimetallstreifen. . . . .	72
3.18	SV-Diagramm. . . . .	74
3.19	Entropieverteilung in einem erhitzten Körper. . . . .	76
3.20	Messen von thermischer Arbeit. . . . .	76
3.21	Ein einfaches Gasthermother. . . . .	78
3.22	Entropie als Arbeitskoordinate. . . . .	79
3.23	Mechanisches Beispiel für die maximal nutzbare Arbeit. . . . .	82
3.24	Potentielle Energie eines Steins. . . . .	83
3.25	Druckausgleich zwischen Gasbehältern. . . . .	84
3.26	Das Gleichgewicht als Arbeitsminimum. . . . .	86
3.27	Energiebilanz in einem Drahtstück. . . . .	89
3.28	Arbeits- und Wärmediagramm beim Kreisprozeß. . . . .	90
3.29	CARNOTScher Kreisprozeß am Draht. . . . .	91
4.1	Feuchtigkeitsverteilung in geschlossenem Räumen. . . . .	96
4.2	Transportarbeit und Stoffpotential. . . . .	99
4.3	Die trinkende Ente als Stoff-Kraft-Maschine. . . . .	100
4.4	Stoffströme und das chemische Potential. . . . .	102
4.5	Verteilungsgleichgewicht Wasser-Äther. . . . .	103
4.6	Transport von Wasser gegen ein Gefälle. . . . .	103
4.7	Transport von Wasser gegen einen Druckunterschied. . . . .	104
4.8	Transport von Wasser gegen eine Temperaturdifferenz. . . . .	104
4.9	Transport von Wasser in eine andere Umgebung. . . . .	105
4.10	Entropieabhängigkeit der Löslichkeit. . . . .	107
4.11	Druck- und Temperaturabhängigkeit von $r$ . . . . .	108
4.12	NaCl-Löslichkeit in Abhängigkeit der Aceton-Konzentration. . . . .	109
4.13	Vergleich galvanische Zelle und Kolben. . . . .	114
4.14	Stoffumwandlungen im $r(p, T)$ -Diagramm. . . . .	114
4.15	Entropiegehalt und Entropiekapazität. . . . .	115
4.16	Aufteilen eines Körpers. . . . .	116

4.17	$r(n)$ und $r(\ln(n/n_0))$ . . . . .	121
4.18	Große Verdünnung, die $r(x)$ -Kurve. . . . .	125
4.19	Osmose. . . . .	126
4.20	Siedepunktserhöhung. . . . .	128
4.21	Verteilungsgleichgewicht. . . . .	129
5.1	Entropieerzeugung durch Reibung. . . . .	131
5.2	Reibungskraft als Funktion der Geschwindigkeit. . . . .	135
5.3	Kopplung von Ladungs- und Entropiestrom. . . . .	135
5.4	Prinzip eines Thermoelements. . . . .	136
5.5	PELTIEReffekts. . . . .	137
5.6	Strömungsspannung. . . . .	137
5.7	KNUDSENeffekt. . . . .	138



# Index

**Verwendete Abkürzungen und Symbole:** Syst. gekopp. Geschw.  $\equiv$  Systeme mit gekoppelten Geschwindigkeiten;  $\rightarrow$  XXX  $\equiv$  siehe XXX; ( $\rightarrow$  XXX)  $\equiv$  siehe auch XXX; ä, ü, ö und ß sind sortiert als ae, ue, oe und ss; Begriffe die mit einem griechischen Buchstaben oder Symbol beginnen sind in der Rubrik Symbole zu finde.

## Symbole

$\lambda$ -Übergänge.....115

## A

Ableitung..... $\rightarrow$  Differentialquotient

Aceton und Kochsalz, gegenseitige Verdrängung  
aus Wasser.....109f.

adiabatisch.....61

Äther und Wasser, gegenseitige Lösung....102f.

Affinität.....111

Änderung durch Druck.....113f.

Änderung durch Temperatur.....113f.

Akkumulator.....68f.

Aktivität.....124f.

Aktivitätskoeffizient.....124f.

Alkohol als Thermometersubstanz.....77

Arbeit

chemische.....101 ( $\rightarrow$  Umsatzarbeit)

elektrische.....22

entwertete.....26 ( $\rightarrow$  Verlustarbeit)

Erhaltung von.....17, 32

freie.....81f.

Berechnung über freie Energie.....82–85

Nutzung.....82f.

Verschleiß.....81f.

Vorzeichen.....81

im Gegensatz zur Wärme<sup>•</sup>.....77

im weiteren Sinne.....39

mechanische.....22

thermische.....22 ( $\rightarrow$  Wärme<sup>•</sup>)

Gleichheit mit Wärme<sup>•</sup>.....31

selbständiger Vorrat.....75f.

und Energie.....16–18, 33

zur Aufladung eines Akkumulators.....68

zur Längung.....38f.

zur Ladungsübertragung.....17, 19

zur Ladungszufuhr.....21f.

zur Magnetisierung.....70

zur Masseübertragung.....16, 18f.

zur Stoffübertragung.....99f.

zur Stoffumsetzung.....111

zur Stoffzufuhr.....101

zur Verdichtung.....62f.

zur Verformung.....56

zur Volumenübertragung.....20

zur Volumenzufuhr.....22f.

zur Wärmeerzeugung\*.....23f., 25f.

zur Wärmeübertragung\*.....17

zur Wärmezufuhr\*.....21f.

Arbeitsdiagramm.....89f.

Arbeitskapazität, thermische.....31, 66

Arbeitskoordinaten.....39f.

blinde.....80

Arbeitsniveau.....18

Arbeitsverschleiß bei fehlenden Außenkräften 79,

80

Arbeitszylinder.....73f., 79f. ( $\rightarrow$  Kolbenprober)

Atomgewicht.....107

Ausbreitungsbestreben der Stoff.95–97, 101–103

Ausdehnung, thermische.....10f.

am absoluten Nullpunkt.....64–66

Ausdehnungsbeiwert

linearer.....60f.

räumlicher.....66f.

Aussalzeffekt.....109

## B

Bariumtitanat, Piezo- u. Pyroelektrik.....70

- Beiwerte ..... 51  
 notwendige Zahl ..... 55f., 120f.
- Bereich, homogener ..... 116–120  
 Energie ..... 116–119
- Biegung ..... → Verformung
- Bildungsenthalpie, freie, Standardwert ..... 112
- Bimetall ..... 10  
 thermodyn. Behandlung ..... 72
- Blei(II)chlorid ..... 109
- Bleisammler ..... 69
- BOYLE-MARIOTTESches Gesetz ..... 64
- C**
- CARNOT, S. .... 34f., 74
- CARNOTScher Kreisvorgang ..... 74
- CLAPEYRON, E. .... 35f.
- CLAPEYRONSche Gleichung ..... 113, 115
- CLAUSIUS, R. .... 35f.
- CLAUSIUS-CLAPEYRONSche Gleichung ..... 113
- CLAUSIUS-CLAPEYRONSche Gleichung, verallgemeinerte ..... 115
- CURIE-Punkt o. -Temperatur ..... 71, 115
- CURIE-WEISSSches Gesetz ..... 71
- D**
- Dampf  
 -druckerniedrigung ..... 126  
 -maschine ..... → Wärmekraftmaschine
- DAVY, H. .... 35
- DEBYE  
 -sche charakteristische Temperatur ..... 115  
 -sches  $T^2$  bzw.  $T^3$ -Gesetz ..... 115
- Dehnen  
 eines Gunnibandes ..... 10, 12, 37f.  
 eines Stahldrahtes ..... 60f.
- Differentialquotient  
 Ändern eines Index ..... 47f.  
 Einschieben eines Index ..... 46f.  
 Erweitern ..... 46f.  
 kopflastiger ..... 53  
 Rückschneiden ..... 53  
 Schreibweise ..... 41  
 Stürzen ..... 48–50, 53  
 Umkehren ..... 46f.  
 Umrechnung auf neue Veränderliche ... 45–47, 52f.  
 Umrechnung auf neue Veränderliche über Differentiale ..... 45f., 91f.
- Dissoziation des Jods im Magnetfeld ..... 130
- Draht  
 stromführender ..... 135–137  
 thermodyn. Behandlung ..... 60–62  
 Beispielrechnung ..... 93f.  
 Kreisvorgang ..... 89–90
- Druck  
 Änderung  
 durch Erwärmung ..... 15  
 durch Erwärmung bei währendem Gleichgewicht ..... 113, 115  
 durch Verdichtung ..... 63  
 Ausgleich in zwei Gasbehältern ..... 84  
 osmotischer ..... 126  
 verursacht durch Entropiestrom ..... 138
- DULONG-PETITSche Regel ..... 115
- Durchlässigkeit für Stoffe ..... 96
- E**
- Effekt, magnetokalorischer ..... 71
- Eindrückbarkeit ..... 43, 54
- Einsalzeffekt ..... 109
- Einschieben eines Index .. → Differentialquotient
- EINSTEINSche Beziehung ..... 97
- Eis  
 -Wasserflasche ..... 13–15, 22  
 -kalorimeter ..... 13
- Eisen  
 Auf- und Entkohlung ..... 96  
 Biegung ..... 23f.  
 magn. Verhalten ..... 70  
 therm. Rückwirkung auf elek. Widerstand 137  
 Überführungsentropie ..... 135
- elastisch  
 -e Kopplung ..... → Kopplung  
 -es System ..... → System  
 -es Verhalten ..... → Verhalten
- Elastizität  
 -skoeffizient ..... 60  
 -smodul ..... 60, 62
- Elektrizität ..... → Ladung  
 -sleitung ..... 28
- Elektro  
 -motor ..... 21  
 -osmose ..... 137
- Elemente, Erhaltung bei chem. Umsetzungen 97, 110
- Energie ..... 17f. (→ Arbeit)  
 -austausch bei fehlender Außenkraft ..... 79  
 -dichte ..... 118  
 -differential ..... → Hauptgleichung

- erhaltung
  - bei Entbindung von Energie ..... 25
  - bei Wärmeübertragung\* ..... 18f.
  - bei Wärmeerzeugung\* ..... 24
- satz ..... 16f., 32 (→ Hauptsatz, erster)
- strom bei Wärmeleitung\* ..... 27
- umwandlung ..... 74, 77
- als charakt. Funktion ..... 39, 41, 87
- bei Gasen ..... 123
- bei homogenen Bereichen ..... 116
- Daseins und Übertragensformen .... 5, 17, 33, 73–75
- entwertete ..... → Verlustarbeit
- freie ..... 84
  - Änderung bei freiwilligem Vorgang ..... 86
  - als charakt. Funktion ..... 87–88
  - GIBBSche ..... 84
  - HELMHOLTZsche ..... 84
  - im weiteren Sinne ..... 82–85
  - Minimum im Gleichgewicht ..... 85f.
  - Wahl der unabh. Veränderl. .... 86
  - zugehörige ..... 80
- Freisetzung ..... 24f.
  - bei Mischung ..... 125
  - bei Stoffströmung ..... 101f.
  - bei Umsetzungen ..... 111f.
  - bei Wärmeleitung\* ..... 27
- gesamte, Aufteilung ..... 74f.
- innere ..... 32, 75
  - als thermodyn. Potential ..... 83, 85
  - als Wärmefunktion ..... 79
  - als Zustandsfunktion ..... 32
  - Druckkoeffizient ..... 94f.
  - Volumenkoeffizient ..... 94f.
- partielle molare ..... 107
- potentielle ..... 17–19
- verlorene o. verschlissene ..... → Verlustarbeit
- Ente, trinkende ..... 100
- Enthalpie ..... 79, 80
  - als thermodyn. Potential ..... 85
  - Druckkoeffizient ..... 94f.
  - freie ..... 84
  - im weiteren Sinne ..... 78–81
  - Volumenkoeffizient ..... 94f.
  - Wahl der unabh. Veränderl. .... 80
  - zugehörige ..... 80
- Entropie ..... → Wärme\*
  - anspruch ..... 107f., 109
    - bei großer Verdünnung ..... 122
    - in Mischungen ..... 124
- austausch
  - bei Aufladung ..... 69
  - bei Biegung ..... 72
  - bei Längung ..... 61
  - bei Magnetisierung ..... 71
  - bei Mischung ..... 125
  - bei Stoffzufuhr ..... 107
  - bei Umsetzung ..... 112f.
  - bei Umwandlungen ..... 114
  - bei Verdichtung ..... 63f., 65f., 67
  - bei Verformung ..... 56
- dichte ..... 118
  - in kond. u. gasf. Stoffen ..... 65f.
- einheit ..... 65
- erzeugung
  - beim Mischen ..... 125
  - in Syst. gekopp. Geschw. .... 132, 133
- inhalt
  - Abhängigkeit von Druck und Temp. .... 65f.
  - am absolutem Nullpunkt ..... 32, 65
- kapazität ..... 31
  - sdichte ..... 67
  - bei verdünnten Gasen ..... 123
  - Temperaturverlauf ..... 114f.
  - Unterschied  $C_l - C_F$  ..... 58
  - Unterschied  $C_p - C_V$  ..... 67
  - Unterschied  $C_p - C_V$  bei Gasen ..... 123
- leitfähigkeit ..... 136
- satz ..... 32 (→ Hauptsatz, zweiter)
- stempel ..... 56
- strom
  - Kopplung mit Ladungsstrom ..... 135–137
  - Kopplung mit Stoffstrom ..... 138
- als Zustandsfunktion ..... 30, 32
- Berechnung aus therm. Arbeit ..... 76f.
- Gleichheit mit Wärme\* ..... 16, 30f.
- herkömmliche Definition ..... 32, 77
- mittlere molare ..... 118
- partielle molare .. 107f. (→ Entropieanspruch)
- Zusammensetzung aus den Entropieansprüchen der einzelnen Stoffe ..... 119
- Erdbeschleunigung ..... 16
- F**
- Flacheisen ..... 23f.
- Fluß in Syst. gekopp. Deschw. .... 133
- freiwillig ..... → Vorgang
- Fundamentalgleichung ..... 87–88
- Funktion
  - characteristische ..... 39, 87–88
  - homogene ..... 117f.

**G**

Galvanische Kette  
 Nutzung oder Verschleiß der Energie.. 25, 82f.  
 thermodyn. Behandlung..... 68f.  
 Verknüpfung von Ladungsdurchsatz und Reak-  
 tionslaufzahl..... 113  
 Galvanische Zelle ..... → Galvanische Kette  
 Gas  
*p-T*-Abhängigkeit..... 64, 122  
 -behälter  
   Druckausgleich..... 84  
   freie Energie beim Druckausgleich..... 85  
 -gesetz, allgemeines..... 123f.  
   Herleitung..... 122  
 -konstante..... 123  
   Zahlenwert..... 121  
 als Thermometersubstanz..... 77f.  
 ausströmendes..... 25f.  
 Energie, *p*- u. *V*-unabhängigkeit..... 123  
 Entropie  
   *p*- u. *T*-abhängigkeit..... 65f., 123  
   -kapazität..... 123  
 in einem Arbeitszylinder.. → Arbeitszylinder,  
   → Kolbenprober  
 Löslichkeit..... 128  
 Nutzung o. Verschleiß der Ausdehnungsarbeit  
   25  
 Raumanspruch..... 123  
 Stoffpotential, Berechnung..... 124  
 Teildruck..... 123  
 verdünntes..... 122–124  
 Verdichtung..... 10f.  
 Wärmekapazität\*..... 123  
 GAY-LUSSACSches Gesetz..... 64  
 Gefrierpunktniedrigung..... 127  
 Gegenkopplung..... 40f. (→ Kopplung)  
 Geruchsübertragung..... 96  
 Geschichte der Wärmelehre..... 34–36  
 Geschwindigkeit  
   als Kraft im weiteren Sinne..... 40  
   im weiteren Sinne..... 133f.  
   Kopplung..... 134  
 GIBBS, W..... 84  
 GIBBS  
   -DUHEMSche Beziehung..... 119  
   -sche freie Energie..... 84  
 Glas, Wärmeeinschlüsse\*..... 29f.  
 Gleichgewicht  
   -sbedingung  
   für Stoffausbreitung..... 102

  für Umsetzungen..... 111  
   freie Energie..... 85–87  
 Kompensation  
   der Arbeiten..... 81  
   der Kräfte..... 81f.  
   stoffliches in verd. Lösungen und Gasen . 126–  
     130  
 Grad einer Größe..... 117–118  
 Grenzesetz für große Verdünnung..... 120–130  
 Größe  
   extensive..... 30  
   gleichartige..... 48  
   Grad einer..... 117–118  
   mengenproportionale..... 30, 118  
   mengenunabhängig..... 118  
   partielle molare..... 106–107  
   Rang einer..... 51  
   unzugängliche..... 51  
   Wahl als unabh. Veränderl..... 51f., 91  
   Zergliederung..... 118f.  
   zugängliche..... 51  
   ungepaarte..... 49  
   zugeordnete o. zugehörige..... 48  
     Beachtung des Vorzeichens..... 63  
 GRÜNEISENSche Regel..... 64  
 Gummi  
   -ball..... 56–58  
   -band..... 10, 37f.  
   thermodyn. Behandlung..... 58–60  
   Umkehrbarkeit der Vorgänge..... 12, 23  
   zur Wärmeübertragung\*..... 14, 18  
**H**  
 Haupt  
   -gleichung..... 39  
     Beispiel..... 41, 60, 63, 70, 108  
     in Syst. gekopp. Geschw..... 133  
     Beispiel..... 135, 138  
   -größen..... 38f.  
   Grad..... 118  
   in Syst. mit gekopp. Geschw..... 134  
   -maße..... 42  
   -satz  
     erster..... 33, 77 (→ Energiesatz)  
     zweiter..... 77 (→ Entropiesatz)  
       THOMSONSche Fassung..... 33  
     dritter.... 33 (→ NERNSTscher Wärmesatz)  
   -wirkungen..... 11, 42  
     in Syst. mit gekopp. Geschw..... 133  
 Heben einer Masse..... 16, 18f.

- HELM, G. .... 36  
 HELMHOLTZ, H. v. .... 35, 84  
   -sche freie Energie ..... 84  
 Hemmungen ..... 25  
 HENRYsches Gesetz ..... 129  
 HERTZ, H. .... 36  
 Höhenformel, barometrische ..... 130  
 homogen ..... → Bereich, → Funktion  
 Hubarbeit ..... 18 (→ Arbeit)  
 Hysterese, magnetische ..... 70
- I**  
 Impuls, als Arbeitskoordinate ..... 40  
 irreversibel ..... → Vorgang, nicht umkehrbar  
 isotherm ..... 61
- J**  
 Jod, Dissoziation im Magnetfeld ..... 130  
 JOULE, J. P. .... 35f.
- K**  
 Kälte ..... 7f.  
 Kaliumnitrat ..... 109  
 Kalorimeter ..... 13–15, 76 (→ Wärmemenge\*,  
   Meßvorrichtung)  
   Eichung ..... 26, 76f.  
 Kapazität  
   chemische ..... → Stoffkapazität  
   elektrische ..... 23, 70  
   thermische ..... → Wärmekapazität\*, •  
 Klotz  
   auf Schmierfilm ..... 131–133  
   elastischer ..... 40–44, 53f.  
 KNUDSEffekt ..... 138  
 Kochsalz und Aceton, gegenseitige Verdrängung  
   aus Wasser ..... 109f.  
 Koeffizienten, notwendige Zahl ..... 55f., 120f.  
 Körper  
   Abkühlung ..... 7f.  
   absolut kalter ..... 28f., 32f., 65f.  
   als Wärmebehälter ..... 5, 7f., 15  
   auf Schmierfilm ..... 131–133  
   Aufheizung ..... 8, 19, 26  
   bewegter  
     als elastisches System ..... 40  
     Nutzung o. Verschleiß der Bewegungsenergie  
       24  
   Biegung ..... → Bimetall, → Flacheisen  
   Dehnung ..... → Draht, → Gummiband  
   elastischer ..... 40–44  
     Beispielrechnung ..... 53f.  
   entarteter ..... 29  
   Entropieinhalt ..... 65f.  
   erwärm-  
     und verdichtbar ..... 62–68  
     und verformbar ..... 56–58  
   feinporiger ..... 137f.  
   gehobener, Nutzung o. Verschleiß der Energie  
     82  
   geladener ..... 9, 17, 19  
   homogener ..... 116 (→ Bereich, homogener)  
   magnetisierbarer ..... 70–72  
   piezoelektrischer ..... 69f.  
   Rauminhalt ..... 64  
   sich ausdehnender ..... 10  
   stofflicher Aufbau ..... 95  
   unelastischer ..... 23f., 38f.  
   Verdichtung ..... 10f., 62–68  
   Wärmeverteilung\* im Inneren ..... 9  
 Kolbenprober ..... 10f.  
   zur Stoffübertragung ..... 99f.  
   zur Wärmeübertragung\* ... 13–15, 17, 19, 30f.  
 Kompressibilität ..... 66f.  
   adiabatische ..... 67  
 Konzentration ..... 118  
 KOPP-NEUMANN Regel ..... 115  
 Kopplung  
   chemisch-chemisch ..... 109f.  
   chemisch-elektrisch in Syst. mit gekopp. Ge-  
     schw. .... 137f.  
   chemisch-mechanisch ..... 108, 112f.  
   chemisch-thermisch ..... 108f., 112f.  
   elastische ..... 37–45  
   elektrisch-mechanisch ..... 69f.  
   elektrisch-thermisch ..... 68–70  
     in Syst. mit gekopp. Geschw. .... 135–137  
   gegensinnige ..... 40  
   gleichsinnige ..... 40  
   magnetisch-thermisch ..... 70–72  
   mechanisch-mechanisch ..... 40–44  
     in Syst. mit gekopp. Geschw. .... 131–133  
   mechanisch-thermisch ..... 56–68  
     Biegung ..... 72  
     Längung ..... 58–62  
     Verdichtung ..... 62–68  
     Verformung ..... 56–58  
   Symmetrie ..... 44  
     in Syst. mit gekopp. Geschw. .... 132f.  
     und Stützregel ..... 50
- Kraft**  
 Änderung

- durch Aufladung ..... 70  
 durch Erwärmung ..... 10, 12f., 57  
 durch Längung ..... 37f., 45  
   beim Stahl ..... 61  
 durch Verformung ..... 41–44, 54, 56f.  
 im weiteren Sinne ..... 39f.  
   in Syst. gekopp. Geschw. .... 133  
   Mengenunabhängigkeit bei homogenen Be-  
   reichen ..... 118
- Kreisprozeß ..... 74  
 Anwendung zur Herleitung von thermodyn.  
   Beziehungen ..... 89–90  
 CARNOTScher ..... 74, 90f.  
 umkehrbarer ..... 30
- Kühlschrank ..... 8
- Kugel  
 elastische ..... 17  
 in einer wassergefüllten Mulde ..... 85f.
- Kupfer, Entropieüberführung durch elektrischen  
 Strom ..... 136
- L**
- Ladung  
 -skonstante  
   piezo ..... 70  
   pyroelektrische ..... 70  
 -sstrom  
   Kopplung mit Entropiestrom ..... 135–137  
   Kopplung mit Stoffstrom ..... 137f.
- Änderung  
 durch Erwärmung ..... 70  
 durch Stauchung ..... 69  
 thermische ..... 11  
 Übertragung ..... 17, 19  
 Verteilung ..... 9  
 Zufuhr ..... 21f.
- Längenänderung  
 durch Aufladung ..... 69  
 durch Erwärmung ..... 10  
 eines Gummibandes ..... 10, 12, 45
- Lageenergie ..... 17 (→ Energie, potentielle)  
 im weiteren Sinne ..... 39
- LAMBERT, J. H. .... 34
- Leitstrecke ..... 27f.
- Löslichkeit  
 -produkt ..... 129f.  
 Temperaturabhängigkeit ..... 130  
 von Gasen ..... 128
- Lösung  
 -sentropie ..... 130
- sgleichgewichte ..... 128–130  
 -swärme<sup>•</sup> ..... 130
- LOHSCHMIDTsche Zahl ..... 98
- Luft  
 -schicht, Durchlässigkeit ..... 96  
 Ausbreitung ..... 96
- M**
- Magnetisierung  
 durch Erwärmung ..... 10, 70–72  
 eines Körpers ..... 70–72
- Masse  
 -nwirkungsgesetz ..... 127  
 Änderung beim Erwärmen ..... 97  
 als Maß der Stoffmenge ..... 97  
 partielle molare ..... 107  
 Übertragung ..... 16, 18f.
- Materie  
 Einheitlichkeit ..... 97  
 Erhaltungssatz ..... 98  
 Mengenmaß ..... 98
- MAXWELL, J. C. .... 88  
 -sche Beziehung ..... 88  
   Herleitung über Kreisprozesse ..... 88–90
- MAYER, R. .... 35f.
- Membranpotentiale ..... 138
- Menge  
 -nbruch ..... 118  
 eines Stoffs ..... → Stoffmenge
- Mischung ..... 124–126  
 -sentropie ..... 124  
 -svolumen ..... 124  
 ideal ..... 125
- Mitkopplung ..... 40f. (→ Kopplung)
- Mol. .... 98  
 -enbruch ..... 118  
 -masse ..... 107  
 -volumen ..... → Raumannspruch
- N**
- Neben  
 -maße ..... 43f.  
 -wirkungen ..... 10f., 43f.  
   in Syst. mit gekopp. Gewschw. .... 133
- NERNST  
 scher Verteilungssatz ..... 129  
 scher Wärmesatz ... 32 (→ Wärmehalt\* am  
   abs. Nullpunkt)
- Nullpunkt, absoluter ..... 24  
 thermische Ausdehnung am ..... 64–66  
 Unerreichbarkeit ..... 33

- Verschwinden der Kopplung ..... 66  
 Verschwinden der Temperaturkoeffizienten . 66  
 Wärme\*- bzw. Entropieinhalt ... 28–29, 32, 65  
 Nutzarbeit ..... 33  
 maximale ..... 81f. (→ Arbeit, freie)
- O**  
 ONSAGERScher Satz ..... 133f.  
 Osmose ..... 126  
 negative ..... 138
- P**  
 Parameter, innere ..... 80  
 Partialdruck ..... → Teildruck  
 PELTIEReffekt ..... 137f.  
 Perpetuum mobile ..... 35  
 Physik, chemische ..... 95  
 PICTET, M. A. .... 34  
 PICTET-TROUTONSche Regel ..... 114  
 Piezoelektrizität ..... 69f.  
 Polyäthylen, Durchlässigkeit ..... 96  
 Potential  
 -fall ..... 28  
 Begriff ..... 18f.  
 elektrisches ..... 19  
 thermisches ..... 19 (→ Wärmepotential\*)  
 thermodynamisches ..... 82–85  
 im engeren Sinne ..... 84  
 Preßluftmotor ..... 25  
 Prozeß ..... → Vorgang  
 Pyroelektrizität ..... 69f.
- Q**  
 Quarz, Piezoelektrizität ..... 69  
 Quecksilber als Thermometersubstanz ..... 77
- R**  
 Rückschneiden eines Diff.-Quot. .... 53f.  
 Rang einer Größe ..... 51  
 RAOULTSches Gesetz ..... 127  
 Raum  
 -anspruch ..... 106f.  
 im Gaszustand ..... 123  
 in Mischungen ..... 124f.  
 -inhalt ..... → Volumen  
 Reaktion 141 (→ Umsatz-), 141 (→ Umsetzung)  
 -slaufzahl ..... 111  
 aktive Veränderung ..... 113  
 -swärme• ..... 113f.
- Rechen  
 -gang  
 herkömmlicher ..... 91–92  
 Beispiele ..... 92–94  
 systematischer ..... 51–53  
 Beispiele ..... 53f.  
 -regeln für Diff. Quot. .... 45–55  
 -verfahren, herkömmliche ..... 87–94  
 Reibung, Wärmeerzeugung\* ..... 8, 24  
 reversibel ..... 77 (→ Vorgang, umkehrbar)  
 RICHARDSche Regel ..... 114  
 Rückwirkung ..... 43  
 in Syst. mit gekopp. Geschw. .... 133  
 relatives Maß  
 beim Draht ..... 62  
 beim elastischen Körper ..... 67
- S**  
 Salz, paramagnetisches ..... 72  
 Schmelzen ..... 11 (→ Umwandlungen)  
 Entropieänderung ..... 114  
 Volumenänderung ..... 114  
 SCHWARZScher Satz ..... 42, 88f.  
 Schwefelsäure  
 Volumenänderung bei Wasserzusatz ..... 106  
 Wasserpotential ..... 105  
 Schwer  
 -efeld ..... 18  
 -epotential ..... 18  
 -kraft ..... 18  
 SEEBECKEeffekt ..... 136  
 Seifenhaut, Durchlässigkeit ..... 96f.  
 Siedepunkterhöhung ..... 127  
 Spannung  
 -s-Dehnungs-Kurve für Stahl ..... 61  
 -skoeffizient ..... 66  
 elektrische  
 Änderung durch Erwärmung ..... 10, 69f., 70  
 Änderung durch Stauchen ..... 69f.  
 verursacht durch Entropiestrom ..... 136f.  
 verursacht durch Stoffstrom ..... 137  
 thermische ..... 19f., 34 (→ Temperatur)  
 Stab als Kalorimeter ..... 12f.  
 Stabilität ..... 44f.  
 Stärke ..... 39  
 in Syst. mit gekopp. Geschw. .... 133  
 Stahl  
 -draht ..... → Draht  
 thermodyn. Behandlung ..... 60–62  
 -feder ..... 17  
 -kugel ..... 17  
 Steife ..... 37, 42, 53f.

- Stoff
- Kraft-Maschine ..... 100
  - dichte ..... → Konzentration
  - einschlüsse ..... 121
  - kapazität ..... 103
  - menge ..... 97–98
    - Einheit ..... 98
  - potential ..... 100f.
    - Abhängigkeit vom Molenbruch ..... 125f.
    - Absolutbestimmung ..... 100f.
    - Änderung durch Druck ..... 108
    - Änderung durch Erwärmung ..... 108f.
    - Änderung durch Fremdstoffe ..... 109f., 126
    - Änderung durch Magnetfelder ..... 130
    - Änderung durch Schwerfelder ..... 130f.
    - Änderung durch Stoffzufuhr ..... 102
    - als Maß des Ausbreitungstriebes ..... 101f.
    - als Spannung ..... 101f.
    - als Vernichtungstrieb ..... 110f.
    - Bestimmung ..... 109
    - für verschiedene Modifikationen ..... 114
    - Gleichheit mit dem chemischen Potential 101
    - Grenzgesetz für große Verdünnung ..... 120f.
    - in Gasen ..... 124
    - in Mischungen ..... 124–126
    - Tabellenwerte ..... 112
    - Wahl des Nullpunkts ..... 112f.
    - Wasser als Zahlenbeispiel ..... 103–105
  - strom
    - Antrieb und Widerstände ..... 101
    - entgegen Potentialgefälle ..... 105
    - Kopplung mit Entropiestrom ..... 138
    - Kopplung mit Ladungsstrom ..... 137f.
  - umwandlung ..... 97 (→ Umsetzungen u. Umwandlung)
  - verteilung zwischen zwei Bereichen ..... 129
  - zerlegung ..... → Stoffumwandlung
  - Ausbreitungsbestreben ..... 95–97
  - Begriff ..... 95
  - Übertragung ..... 99
- Strömungsspannung ..... 137
- Strom
- elektrischer ..... (→ Ladungsstrom)
  - in Syst. mit gekopp. Geschw. ..... 133
- Stützregel ..... 48–51
- Suszeptibilität, Temperaturabhängigkeit ..... 71
- System
- $n$ -stelliges ..... 48
  - elastisches ..... 39f.
  - endliches ..... 29
  - mit gekopp. Geschw. .... 131–138
  - nicht verlustloses, Energieumsatz ..... 79–80
  - unstabiles ..... 44
  - verlustloses ..... 39
  - zweistelliges ..... 41
- T**
- Teildruck ..... 123
- Temperatur
- skala, Anpassung an die herkömmliche ..... 21
  - Abhängigkeit vom Wärmeinhalt\* ..... 22
  - absolute ..... 23f.
  - Änderung
    - durch Aufladung ..... 69, 70
    - durch Biegung ..... 23f., 72
    - durch Entropie- bzw. Wärmeaustausch\* 8f., 10, 57f., 64f.
    - durch Längung ..... 10, 12, 23, 61
    - durch Verdichtung ..... 10f., 63
    - durch Verformung ..... 56
    - durch Wärmeerzeugung\* ..... 23, 24, 26
  - charakteristische, DEBEYSche ..... 115
  - Gleichheit mit dem herkömmlichen Begriff. 31
- Thermo
- diffusion ..... 138
  - dynamik ..... (→ Wärmelehre)
    - allgemeine ..... 37–94
    - als Energielehre ..... 73
    - chemische ..... 95–130
    - entropieerzeugender Vorgänge ..... 131–138
    - irreversibler Vorgänge ..... 131
  - elektrizität ..... 135–137
  - element ..... 136
  - spannung ..... 136f.
    - absolut differentielle ..... 136
- THOMPSON, B. .... 35
- THOMSON, W. .... 35f.
  - sche Fassung des zweiten Hauptsatzes ..... 33
- Tonzelle, KNUDSENEffekt ..... 138
- Turbine ..... 21
- Turmalin, Piezoelektrizität ..... 69
- U**
- Überführungsentropie ..... 135f.
- Übertragung
- eines Stoffes ..... 99f.
  - von Ladung ..... 17, 19
  - von Masse ..... 16, 18
  - von Volumen ..... 20
  - von Wärme\* ..... → Wärmeübertragung\*
- Umformung ..... → Rechengang

- Umkehr  
 -en eines Diff.-Quot. .... 46  
 erzwungene eines Vorgangs ..... 82f.  
 umkehrbar ..... → Vorgang
- Umsatz  
 -arbeit ..... 111  
 -bedingungen ..... 111f.  
 -zahlen ..... 110
- Umsetzungen ..... 110–112  
 Energieumsatz ..... 111f., 113  
 Entropieumsatz ..... 113f.  
 Gleichgewicht ..... 111
- Umwandlung  
 -en ..... 11, 114–115  
 -spunkt, Lage ..... 114f.
- Ungleichgewicht  
 Restarbeit ..... 81  
 Restkraft ..... 81f.
- V**
- VAN'T HOFF'sche Gleichung ..... 126
- Variable ..... → Größe
- Veränderliche ..... → Größe
- Verdampfung ..... 11 (→ Umwandlung)  
 -entropie ..... 114, 127  
 -swärme<sup>•</sup> ..... 127
- Verdichten eines Körpers ..... 10, 62–68
- Verformung  
 durch Erwärmung ..... 56 (→ Bimetall)  
 elastische ..... 40–44, 53f.  
 Kopplung mit Erwärmung ..... 56–58, 72  
 unelastische ..... 23f.
- Verhalten  
 der Stoffe bei großer Verdünnung .... 120–130  
 elastisches ..... 37–38  
 unelastisches ..... 38f.  
 unstabiles ..... 64f.  
 einer Stoffverteilung ..... 102
- Verlust  
 -arbeit ..... 26f.  
 bei Leitungsvorgängen ..... 27  
 bei Mischung ..... 125  
 bei Stoffströmung ..... 101f.  
 -leistung ..... 26  
 Zerlegung ..... 133
- Vernichtungstrieb ..... 110f.
- Verrückung ..... 39
- Verteilungsgleichgewicht ..... 129
- Volumen  
 -strömung ..... 138
- Änderung  
 bei Druckerhöhung ..... 64  
 bei Erwärmung ..... 64f.  
 Zusammenziehung ..... 64  
 bei Mischung ..... 124  
 bei Stoffzufuhr ..... 105f.  
 bei Umsetzungen ..... 112  
 bei Umwandlungen ..... 114  
 mittleres molares ..... 118  
 partielles molares ... 106f. (→ Raumananspruch)  
 Zusammensetzung aus den Raumanprüchen  
 der einzelnen Stoffe ..... 119
- Vorgang  
 erzwungene Umkehr ..... 82, 83f.  
 freiwilliger ..... 12, 25  
 Änderung der freien Energie ..... 85  
 gehemmter ..... 25  
 möglicher und unmöglicher ..... 25  
 nicht umkehrbarer ..... 12, 24  
 umkehrbarer ..... 12, 15 (→ Kreisvorgang)
- Vorzeichen  
 -wechsel bei Zeitumkehr ..... 134  
 bei Zu- und Abfuhr vom System ..... 20  
 beim Stürzen ..... 48  
 der freien Arbeit ..... 81  
 der freien Hauptmaße ..... 44  
 der Nebenmaße ..... 43  
 der zugehörigen Kraft ..... 39, 63
- W**
- Wärme  
 -begriff  
 Bewegungstheorie ..... 5  
 Gegensatz zwischen Theorie u. Anschauung  
 5  
 neuer, Vorschlag ..... → Wärme\*  
 physikalischer ..... 5, 73 (→ Wärme<sup>•</sup>)  
 umgangssprachlicher ..... 5f., 7f.  
 Unschärfe ..... 33f.  
 -kraftmaschine ..... 21, 32, 34  
 -lehre  
 begriffliche Schwierigkeiten ..... 5  
 Geschichte ..... 34–36  
 reine ..... 7–34  
 Vergleich mit der herkömmlichen Darstel-  
 lung ..... 6,  
 29–34  
 -stofftheorie ..... 34  
 Wärme\* ..... 7–16, (→ Entropie)  
 -arbeit ..... 33 (→ Arbeit, thermische)

- austausch bei Längung ..... 10
- austausch bei Verdichtung ..... 10f. (→ Kolbenprober)
- einheit ..... 13, 21
- einschlüsse ..... 29f., 32
- erzeugung ..... 23–28
  - Arbeitsaufwand ..... 23f.
  - Bedingungen ..... 8f., 24f.
  - durch
    - ausströmendes Gas ..... 25f.
    - Reibung ..... 8, 24f.
    - Stromfluß ..... 8, 26, 27
    - Verbrennung ..... 8f.
    - Verformung ..... 23f.
    - Wärmeleitung\* ..... 27
    - Wasserfall ..... 28
  - zur Aufheizung ..... 26
- inhalt
  - Änderung durch Wärmezufuhr\* und Wärmeerzeugung\* ..... 24
  - am absolutem Nullpunkt ..... 28–29, 32
  - Existenz ..... 15, 32
  - Gleichheit mit dem Entropie(inhalt) ..... 30
  - Messung und Berechnung ..... 26
  - und Temperatur ..... 22
  - Vorstellung ..... 5, 7f.
- kapazität ..... 22f.
  - Messung ..... 26
  - Vergleich mit herkömml. Größen ..... 31
- kraftmaschine ..... 21, 33, 34
- leitung ..... 9, 27f.
- menge
  - Maß ..... 11–13
  - Meßvorrichtung . 12–16, 26 (→ Kalorimeter)
  - Messung ..... 13–16, 30
  - Vorstellung ..... 7f.
- potential ..... 18f. (→ Temperatur)
  - als Temperatur ..... 20
  - als therm. Spannung ..... 20
  - Gleichheit mit der thermodyn. Temperatur  
31
- stärke ..... 33
- übertragung ..... 14f.
  - als Kreisvorgang ..... 30
  - Arbeitsaufwand ..... 17
- ventil ..... 14f.
- eingefrorene ..... 29f.
- Erzeugbarkeit ..... 8, 16, 32
- Gewicht ..... 9
- Gleichheit mit der Entropie ..... 16, 30f.
- Unterschied zur Wärme• ..... 11
- Unzerstörbarkeit ..... 8, 16, 32
  - deren Folgen ..... 12, 26f., 28
- Verteilung ..... 9
- Wirkung ..... 10
- Wärme• ..... → Arbeit, thermische
- diagramm ..... 89f.
- funktionen ..... 78–81
- inhalt ..... 75f. (→ Enthalpie)
- kapazität ..... 31 (→ Wärme•, spez.)
  - als Temperaturkoeffizient einer Enthalpie 81f.
  - dünner Gase ..... 123
  - Unterschied  $C_F-C_l$  ..... 58
  - Unterschied zur Wärmekapazität\* ..... 31
- leitfähigkeit ..... 136
- tönung ..... 113f.
  - als Energieübertragungsform ..... 5, 73
  - als Energiedaseinsform ..... 75f.
  - bei verlustbehafteten Systemen ..... 79
- Berechnung über Wärmefunktionen .... 78–80
- Gegenüberstellung mit Arbeit ..... 77
- Gleichheit mit therm. Arbeit ..... 31
- keine Zustandsfunktion ..... 5
- Messung ..... 76f.
- reduzierte ..... 30
- spezifische ... 60f., 66f. (→ Wärmekapazität•)
  - Unterschied  $c_p-c_v$  ..... 67
- Verteilung ..... 75
- Wagen, ausrollender ..... 24
- Wahl der unabh. Veränderl.
  - bei der Enthalpie ..... 81
  - bei der freien Energie ..... 85
  - bei der inneren Energie ..... 81
- Wasser
  - fall ..... 28
  - mühle ..... 21, 34
  - als Eichsubstanz für
    - Kalorimeter ..... 13
    - Thermometer ..... 21
  - Ausbreitung ..... 96, 102f.
  - Lösungsvermögen ..... 96
  - Massenzuwachs beim Erwärmen ..... 97
  - Raumanspruch in Schwefelsäure ..... 106
  - Stoffpotential, Zahlenbeispiel ..... 103–105
  - Temperaturänderung beim Auflösen eines Salzes ..... 106
  - und Äther, gegenseitige Lösung ..... 102f.
  - Zusammenziehung beim Erwärmen ..... 64
- Weicheit ..... 43
- Widerstand

- elektrischer beim freien und behinderten  
     Entropiefluß ..... 136  
 Schaltelement ..... 8, 28  
 spezifischer ..... 136  
 WIEDEMANN-FRANZsche Regel ..... 137  
 Wirkungsgrad  
     einer Wärmekraftmaschine ..... 32  
     eines CARNOT-Vorganges ..... 90f.
- Z**
- Zergliederung einer Größe ..... 118f.  
 Zurückschneiden eines Diff. Quot. .... 53f.
- Zusammendrückbarkeit ..... 66  
 Zusatz  
     -entropie ..... 125f.  
     -potential ..... 124f.  
     -volumen ..... 125f.
- Zustands  
     -funktion ..... → Energie, → Entropie  
     -gleichung  
         kalorische ..... 81  
         thermische ..... 81  
 Zwieback ..... 96, 105  
 Zylinder ..... → Arbeitszylinder