Heft 8

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

Die Thermodynamik bildet bis heute einen entscheidenden Eckpfeiler des gesamten Gebäudes der Physik. Denn erst durch sie sind wir in der Lage, die in der makroskopischen Welt ablaufenden Prozesse zu verstehen. Gesellschaftlicher Motor für ihre Begründung war der Beginn der sog. 1. technischen Revolution, die mit der Erfindung der ersten Industriell nutzbaren Dampfmaschine durch James Watt (* 1736 in Greenock/England; †1819 in Heathfield b. Birmingham) im Jahr 1765 einsetzte und dann in einem teilweise atemberaubenden Tempo unsere gesamten Lebensbedingungen veränderte. Die Dampfmaschine wandelt chemische Energie (Holz, Kohle) zunächst in Wärme und danach in mechanische Energie um. Durch sie stand plötzlich eine Quelle für mechanische Energie zur Verfügung, mit deren Hilfe Arbeiten erledigt werden konnten, für die bis dahin der Mensch oder von ihm dafür abgerichtete Tiere, insbesondere Pferde und Ochsen zuständig waren. Es fehlte jedoch völlig das theoretische Rüstzeug zum Verständnis der in dieser Maschine ablaufenden Prozesse und damit zu ihrer gezielten weiteren Verbesserung. Daher ist es auch kein Zufall, dass kurz danach, nämlich etwa zwischen 1825 und 1850 die Grundlagen der Thermodynamik erarbeitet wurden, insbesondere durch Nicolas Léonard Sadi Carnot (* 1796 in Paris; † 1832 ebenda), Clausius, Benoit Pierre Émile Clapeyron (* 1799 in Paris; † 1864 ebenda), Thomson, Julius Robert von Mayer (* 1814 in Heilbronn; † 1878 ebenda), Joule und von Helmholtz. Der Zugang zu dieser Theorie erfolgte überwiegend phänomenologisch, eine widerspruchsfreie Begründung der Basisbeziehungen konnte noch nicht gefunden werden. Insbesondere gab es keine logisch saubere Definition der Entropie als dem zentralen Begriff der Thermodynamik. Und auch heute noch findet man in den Lehrbüchern meist ein gewisses Nebeneinander von phänomenologischen Ansätzen und solchen, die ein a-priori-Konzept versuchen durchzuhalten und den Weg über statistische Argumentationen und Verfahren gehen. Ich werde aus didaktischen Gründen ebenfalls diesen Weg einschlagen und zunächst ein phänomenologisches Konzept der Thermodynamik vorstellen. Auf diese Weise lässt sich nämlich klar herausstellen, welche weit reichenden Folgerungen man allein auf dieser Basis erzielen kann, die nicht mehr voraussetzt als die Existenz einer neuen Energieform thermische Energie, die mit der Variablen Entropie verknüpft ist. Das einzig Unbefriedigende an dieser Vorgehensweise ist, dass die neuen Variablen Entropie und Temperatur vom Himmel fallen. Aber der Leser wird sich erinnern, dass die Situation bei der Einführung in die Mechanik z.B. in Bezug auf die Begriffe Energie und Impuls auch nicht anders war. Und bei der Entropie kann ich dem Leser sogar versprechen, dass ihm eine logisch saubere Definition nachgeliefert werden wird, nämlich im Kapitel 8.4, der statistischen Thermodynamik. Insbesondere aber liefert uns dieser Teil der Thermodynamik die Verknüpfung der quantenmechanischen Zustände eines Systems mit seinem makroskopisch beobachtbarem Verhalten.

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

8.1 phänomenologische Gleichgewichts-Thermodynamik (*)

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

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

8.1.1 Die Energieform thermische Energie (*)

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

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

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

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

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

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

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

$$T_2 - T_1 = t_2 - t_1 \tag{8.3}$$

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

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

Dies führt zu der Beziehung

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

Es gelten die Umrechnungsbeziehungen

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

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

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

8.1.2 Die Energieform chemische Energie (-)

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

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

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

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

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

$$6,0221353 \cdot 10^{23} \cdot Teilchen = N_A \cdot Teilchen = 1 \cdot Mol \tag{8.9}$$

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

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

$$M = \sum_{i=1}^{k} N_i \cdot \widehat{m}_i \tag{8.10}$$

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

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

$$\Delta M = \frac{\Delta E}{c_0^2} \tag{8.11}$$

bei der Massenbilanz vernachlässigt werden darf:

$$\Delta M \ll M \tag{8.12}$$

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

$$\widetilde{m}_i = N_A \cdot \widehat{m}_i \tag{8.13}$$

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

Abschließend sei angemerkt, dass in der Literatur gelegentlich auch von der Molmasse von Mischungen aus verschiedenen Teilchensorten gesprochen wird, z.B. bei der Diskussion der für ein Gasgemisch aus ca. 20% O_2 und 80% N_2 , also für die Luft der Erdatmosphäre geltenden thermischen Zustandsgleichung (s. Abschnitt 8.1.9). Ich halte diese Begriffsbildung für logisch zumindest problematisch und letztlich auch überflüssig. Sie erhält ihren Sinn erst in Zusammenhang mit einer bestimmten Gleichung, die zunächst nur für physikalische Systeme gilt, die nur eine Teilchensorte enthalten. Um diese Beziehung auch auf Mischungen aus unterschiedlichen Teilchensorten anwenden zu können, wird eine sog. mittlere Molmasse dieser Mischung eingeführt. Selbst wenn die eingangs betrachtete Gleichung dann auch für die Mischung erfüllt ist, bleibt offen, ob bei einem anderen physikalischen Zusammenhang dieselbe Vorgehensweise möglich ist, und ob diese Vorgehensweise dann auf dieselbe Rechenvorschrift für die Berechnung der mittleren Molmasse führt. Ich werde diese Begriffsbildung im weiteren Text dieses Lehrbuchs nicht mehr verwenden Auf eine typische Klasse von Prozessen, bei denen die Energieform *chemische Energie* eine dominierende Rolle spielt, werde ich im Abschnitt 8.1.12 (Chemische Reaktionen) näher eingehen. Durch freien Teilchenaustausch dominierte Prozesse sind aber nicht auf diese typischen chemischen Reaktionen beschränkt. So sind z.B. die an sog. Halbleiterkontakten auftretenden Prozesse ebenfalls Teilchenaustauschprozesse, in diesem Fall Austauschprozesse von Elektronen und von sog. *Defekt-Elektronen*, s. Abschnitt 9.6).

8.1.3 Energie-Umwandlungen (*)

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

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

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

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

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

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

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

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

indem dem Kondensator Ladung zugeführt wird. Es ist jedoch ohne weiteres möglich, dem (bereits mit einer endlichen Ladung Q beladenen) Kondensator zunächst durch Vergrößerung von x (weitere) Energie als mechanische Energie zuzuführen und danach z.B. denselben Energiebetrag dem System in Form von elektrischer Energie wieder zu entnehmen, indem nämlich die Ladung Q entsprechend reduziert wird. Sobald also eine Veränderung des Plattenabstandes konstruktiv möglich ist, ist eine Aufteilung der Energie des Kondensators in mechanische und elektrische Energie nicht mehr möglich. Der soeben geschilderte Prozess wird i.a. dahin gehend interpretiert, dass man hierbei mechanische Energie in elektrische Energie *umgewandelt* hat. Es ist auch ohne weiteres eine Anordnung realisierbar, die einen sog. *Kreisprozess* ermöglicht:

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

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

zugeführt.

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

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

zugeführt.

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

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

entzogen.

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

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

entzogen.

6. Fortsetzung des Prozesses mit dem Schritt 2.

Insgesamt wird demnach bei jedem Zyklus dem System die mechanische Energie

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

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

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

In welchen Sonderfällen eine Aufteilung der (Gesamt-)Energie eines Systems in seine Formen teilweise oder gar vollständig zulässig ist, haben wir in einigen besonderen Fällen bereits diskutiert (s. die Abschnitte 3.3.3 und 3.3.5). Die dort gefundenen Aussagen lassen sich unmittelbar verallgemeinern: Damit eine vollständige Aufteilung der Energie in seine Formen zulässig ist, müssen alle gemischten Ableitungen der Gibbs-Funktion $E(X_1; ...; X_n)$ verschwinden:

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

Nur dann ist eine Auftrennung gem.

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

möglich und zulässig.

8.1.4 2 Hauptsätze der Thermodynamik (*)

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

Axiom 45 In jedem abgeschlossenen System bleibt die Gesamtenergie erhalten.

$$\frac{dE}{dt} = 0 \quad \forall \ abgeschlossenen \ Systeme \tag{8.25}$$

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

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

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

$$\frac{dS}{dt} \ge 0 \ \forall \ abgeschlossenen \ Systeme \tag{8.26}$$

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

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

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

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

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

$$dE_1 = T_1 \cdot dS_1 = -dE_2 = -T_2 \cdot dS_2 \Rightarrow \tag{8.28}$$

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

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

$$dS_1 + dS_2 \ge 0 \quad \Rightarrow T_2 > T_1 \tag{8.30}$$

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

8.1.5 Energieartige Gibbs-Funktionen (*)

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

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

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

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

$$E - T \cdot S + p \cdot V - \mu \cdot N = 0 \tag{8.31}$$

und es ergeben sich als Gibbs-Funktionen die freie Energie

$$F(T, V, N) = E - T \cdot S \tag{8.32}$$

die Enthalpie

$$H(S, p, N) = E + p \cdot V \tag{8.33}$$

die freie Enthalpie

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

und schließlich die Funktion

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

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

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

$$\widehat{s} = \frac{S}{N} \quad ; \quad \widehat{v} = \frac{V}{N} \tag{8.36}$$

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

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

oder

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

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

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

sowie die daraus resultierenden Funktionen, z.B.

$$E(s, V, n) = V \cdot e(s, n) \tag{8.40}$$

$$F(T, V, n) = V \cdot f(T, n) \tag{8.41}$$

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

$$E = T \cdot S - p \cdot V + \mu \cdot N \tag{8.42}$$

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

$$E = M_0 \cdot c_0^2 \tag{8.43}$$

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

8.1.6 Entropieartige Gibbs-Funktionen (*)

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

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

840

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

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

und es gilt

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

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

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

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

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

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

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

8.1.7 Isotherme Austauschprozesse (-)

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

Axiom 47 Jedes abgeschlossene thermodynamische System, in dem gewisse Austauschprozesse frei möglich sind, nimmt nach dem Abklingen der Einstellvorgänge seinen zu diesen Austauschprozessen gehörenden Gleichgewichtszustand an. Dieser ist bestimmt durch das Maximum der Entropie dieses Systems. Dieser Satz ist nicht beweisbar, er lässt sich lediglich auf Basis der statistischen Definition der Entropie plausibel machen. Diese Definition werden wir im Abschnitt 8.4.2 kennenlernen. Allerdings liefert der 2. Hauptsatz (Axiom 46) ein Plausibilitätsargument für die Gültigkeit des Axioms 47: Da das System abgeschlossen ist, sind nur Prozesse mit $\delta S \geq 0$ möglich. Daher wird die Entropie des Systems, wenn es sich selbst überlassen ist, ständig zunehmen. Dieser Vorgang kommt zum Stillstand, wenn eine weitere Zunahme (bei konstanter Energie!) nicht mehr möglich ist.

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

Theorem 170 Jeder Zustand eines physikalischen Systems, der die Gleichungen

$$\frac{\partial S^{\left[\frac{1}{T},\dots,\chi_{i}\right]}\left(\frac{1}{T},\dots,\chi_{i},X_{i+1}\dots,X_{n}\right)}{\partial X_{i}} = 0 \quad \forall \ (i+1) \le j \le n$$

$$(8.49)$$

erfüllt, erfüllt auch die Gleichungen

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

$$(8.50)$$

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

8.1.8 Materialparameter (*)

Eine viel genutzte Möglichkeit zur Charakterisierung des Verhaltens eines physikalischen Systems ist die Angabe von *Systemparametern*. Systemparameter sind auf einen bestimmten Prozess bezogene Kenngrößen; sie verknüpfen das Verhalten 2er Variablen eines bestimmten physikalischen Systems miteinander, das sich bei der Ausführung dieses Prozesses ergibt. Den Prozess können wir dadurch definieren, dass wir angeben, in welcher Form sich ein zur Beschreibung des Systems geeigneter vollständiger Satz von Variablen mit dem Prozessparameter t verändert. Diese Prozess-Beschreibung hat also z.B. die Form

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

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

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

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

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

$$\widehat{s} = \widehat{s}(t) \; ; \; \widehat{v} = \widehat{v}(t) \; ; \; N = N(t)$$

$$(8.53)$$

und die Gl. 8.52 wird zu

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

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

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

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

Die Wärmekapazität (-)

In diesem Absatz werden wir einige Materialparameter behandeln, durch die

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

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

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

$$\delta E \neq 0 \quad ; \quad \delta V = 0 \quad ; \quad \delta N = 0 \tag{8.55}$$

Bei diesem Prozess wird offenbar nur thermische Energie ausgetauscht,

$$dE = T \cdot dS$$

Das Verhältnis von zugeführter Energie und Temperaturänderung bei diesem Prozess,

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

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

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

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

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

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

 \widetilde{c}_v wird in den Einheiten $Energie/(Masse \cdot {}^\circ K)$ angegeben. \widehat{m} ist die Masse eines Teilchens.

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

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

$$\delta \hat{e} \neq 0 \; ; \; \delta p = 0 \; ; \; \delta N = 0$$

$$(8.59)$$

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

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

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

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

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

Gl. 8.62 ergibt sich aus Gl. 8.61 wegen

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

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

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

Also gilt für jedes physikalische System

$$\widehat{c}_p > \widehat{c}_v \tag{8.65}$$

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

Expansionsparameter (-)

Wir wenden uns nun den Materialparametern zu, die

- die Volumenänderung eines Systems und
- dessen dabei auftretende Temperaturänderung

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

$$\delta T \neq 0 \quad ; \quad \delta p = 0 \quad ; \quad \delta N = 0. \tag{8.66}$$

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

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

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

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

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

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

846

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

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

$$\delta \hat{v} \neq 0 \; ; \; \delta \hat{e} = 0 \; ; \; \delta N = 0$$

$$(8.71)$$

und bestimmen die Größe,

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

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

$$\frac{\partial \widehat{e}(T,\widehat{v})}{\partial T} > 0 \tag{8.73}$$

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

$$\frac{\partial \widehat{e}(T,\widehat{v})}{\partial \widehat{v}} \stackrel{\leq}{\equiv} 0 \iff GLK \stackrel{\geq}{\equiv} 0 \tag{8.74}$$

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

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

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

Den Ausdruck 8.72 formen wir wie folgt um:

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

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

$$\frac{\frac{1}{p} \cdot \partial p(T, \hat{v})}{\frac{1}{T} \cdot \partial T} \gtrless 1 \Rightarrow GLK \lessgtr 0$$
(8.77)

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



Abb. 1 Prinzipskizze einer Gay-Lussac-Expansion

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

Schließlich diskutieren wir noch den durch die Bedingungen

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

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

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

Diesen Ausdruck formen wir ebenfalls um,

$$\frac{\partial T(\hat{h}, p)}{\partial p} = -\frac{\frac{\partial h(T, p)}{\partial p}}{\frac{\partial \hat{h}(T, p)}{\partial T}} = -\frac{\frac{\partial}{\partial p} \left(\mu(T, p) + T \cdot \hat{s}(T, p)\right)}{\frac{\partial}{\partial T} \left(\mu(T, p) + T \cdot \hat{s}(T, p)\right)} = -\frac{\hat{v} + T \cdot \frac{\partial \hat{s}(T, p)}{\partial p}}{-\hat{s} + \hat{s} + T \cdot \frac{\partial \hat{s}(T, p)}{\partial T}}$$

$$JTK = \frac{1}{\hat{c}_{p}(T, p)} \cdot \left[T \cdot \frac{\partial \hat{v}(T, p)}{\partial T} - \hat{v}\right]$$
(8.80)

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

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

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

$$T_{\rm grenz} = \frac{1}{\beta_v} \tag{8.82}$$

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

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

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

Zur weiteren Vertiefung dieser Materie s. auch Aufgabe 4.

Die Kompressibilität (-)

Wir wenden uns nun den Materialparametern zu, die

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

miteinander verknüpfen. Läuft dieser Prozess bei konstanter Temperatur ab,

$$\delta p \neq 0 \; ; \; \delta T = 0 \; ; \; \delta N = 0 \tag{8.83}$$

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

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

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

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

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

$$\kappa_T \ge 0 \tag{8.86}$$

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

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

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

$$\overline{K} \ge 0 \tag{8.88}$$

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

$$\overline{K} = \frac{\widehat{v}}{\kappa_T} \tag{8.89}$$

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

$$\delta p \neq 0 \; ; \; \delta \widehat{e} = 0 \; ; \; \delta N = 0$$

$$(8.90)$$

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

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

als die adiabatische Kompressibilität des betrachteten Materials.

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

850

8.1.9 Zustandsgleichungen (*)

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

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

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

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

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

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

$$\widehat{v} = \widehat{v}(T, p) \tag{8.94}$$

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

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

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

$$f(\hat{e}, T, \hat{v}) = 0$$

$$f(\hat{h}, T, p) = 0$$
(8.96)

Deren explizite Darstellungsformen

$$\widehat{e} = \widehat{e}(T, \widehat{v}) \tag{8.97}$$

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

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

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

$$G(T, p, N) = \mu(T, p) \cdot N \tag{8.99}$$

Wegen

$$\widehat{g} = \mu = \widehat{h} - T \cdot \widehat{s} \tag{8.100}$$

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

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

da nämlich

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

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

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

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

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

Zusammengefasst ergibt das

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

phänomenologische Gleichgewichts-Thermodynamik (*)

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

$$f(T) = T \cdot \hat{s}(T_a, p_a) \tag{8.107}$$

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

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

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

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

$$\lim_{T \to 0} \left(p \cdot \widehat{v}(T, p) \right) = 0 \implies \widehat{h}(T = 0, p_a) = \widehat{e}(T = 0)$$
(8.109)

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

$$\mu(T,p) = \int_{0}^{T} \widehat{c}_{p}(T',p_{a}) \cdot (1 - \frac{T}{T'}) \cdot dT' + \int_{p_{a}}^{p} \widehat{v}(T,p') \cdot dp' + \widehat{e}_{0}$$
(8.110)

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

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

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

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

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

$$\widehat{f}(T,\widehat{v}) = \widehat{e} - T \cdot \widehat{s} = \int_{T_a}^T \widehat{c}_v(T',\widehat{v}_a) \cdot (1 - \frac{T}{T'}) \cdot dT' - \int_{\widehat{v}_a}^{\widehat{v}} p(T,\widehat{v}') \cdot d\widehat{v}' \\
+ \widehat{e}(T_a,\widehat{v}_a) - T \cdot \widehat{s}(T_a,\widehat{v}_a)$$
(8.113)

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

8.1.10 Ideale Gase (*)

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

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

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

$$\frac{\partial \widehat{e}(T,p)}{\partial p} = 0 \tag{8.115}$$

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

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

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

gilt

$$p \cdot V = N \cdot \kappa \cdot T \tag{8.117}$$

phänomenologische Gleichgewichts-Thermodynamik (*)

 κ ist eine Konstante, deren Wert es noch zu bestimmen gilt. Beweis: Wir beweisen zunächst die Aussagen

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

$$0 = \frac{\partial \widehat{e}(T,p)}{\partial p} = \frac{\partial \widehat{e}(\widehat{s},\widehat{v})}{\partial \widehat{s}} \cdot \frac{\partial \widehat{s}(T,p)}{\partial p} + \frac{\partial \widehat{e}(\widehat{s},\widehat{v})}{\partial \widehat{v}} \cdot \frac{\partial \widehat{v}(T,p)}{\partial p}$$
$$= T \cdot \left(-\frac{\partial \widehat{v}(T,p)}{\partial T}\right) - p \cdot \frac{\partial \widehat{v}(T,p)}{\partial p} \tag{8.119}$$

 $da \ n \ddot{a} m lich$

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

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

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

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

$$\widehat{v}(T,p) = \widehat{v}(\frac{T}{p}) \tag{8.122}$$

In analoger Weise lässt sich aus Gl. 8.114 herleiten:

$$p(T,\hat{v}) = p(\frac{\hat{v}}{T}) \tag{8.123}$$

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

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

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

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

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

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

$$p(T,\hat{v}) = const \cdot \frac{T}{\hat{v}}$$
(8.126)

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

$$p \cdot \hat{v} = \kappa \cdot T \tag{8.127}$$

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

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

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

$$R = \kappa \cdot N_A \tag{8.129}$$

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

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

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

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

$$T = const \Rightarrow p \cdot V = const \tag{8.130}$$

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

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

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

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

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

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

phänomenologische Gleichgewichts-Thermodynamik (*)

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

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

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

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

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

$$\widehat{c}_p = \widehat{c}_v + \kappa \tag{8.134}$$

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

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

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

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

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

$$JTK = \frac{\widehat{v}}{\widehat{c}_p} \left[T \cdot \beta_v - 1 \right] = 0 \tag{8.137}$$

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

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

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

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

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

Es setzt sich additiv zusammen aus

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

Die Entropie eines idealen Gases beträgt

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

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

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

Die Gl. 8.141 wird daher zu

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

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

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

Sie setzt sich additiv zusammen aus

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

(bis auf eine Nullpunktsverschiebung der Temperaturskala) von dieser allgemeinen Form, wobei in diesem Fall die Virialentwicklung bereits nach dem Glied $\frac{B(T)}{\hat{v}}$ abgebrochen worden ist. Vorteil der Formulierung gem. Gl. 8.147 ist primär, dass sich die hierin genannten Korrekturgrößen *a* und *b* anschaulich vermitteln lassen: *b* wird üblicherweise als das sog. Kovolumen bezeichnet, das effektive Eigenvolumen der Teilchen, das also der Bewegung der Teilchen nicht zu Verfügung steht; und $\frac{a}{\hat{v}^2}$ nennt man den Kohäsionsdruck, der infolge der Wechselwirkung zwischen den Teilchen entsteht. Da ich die Zustandsgleichung des idealen Gases nicht kinematisch, sondern über die Bedingung 8.114 hergeleitet habe, verzichte ich nun auch darauf, für die genaue Form der Gl. 8.147 eine kinematische Plausibilitätsbegründung anzubieten.

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

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

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

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

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



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

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

Im Grenzfall

$$\hat{v}^{(r)} \ll 1 \Leftrightarrow b \ll \hat{v}$$

$$(8.150)$$

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

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

Als nächstes berechnen wir den thermischen Volumenausdehnungs-Koeffizienten

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

8.1.12 Chemische Reaktionen (-)

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

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

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

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

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

$$a \cdot A + b \cdot B \rightleftharpoons c \cdot C + d \cdot D \quad ; \quad a, b, c, d \in \mathbf{N}$$

$$(8.156)$$

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

$$1 \cdot C + 1 \cdot O_2 \quad \rightleftharpoons \quad 1 \cdot CO_2 \tag{8.157}$$

$$4 \cdot Fe + 3 \cdot O_2 \quad \rightleftharpoons \quad 2 \cdot Fe_2 O_3 \tag{8.158}$$

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

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

$$a \cdot A + b \cdot B \to c \cdot C + d \cdot D \tag{8.159}$$

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

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

$$\Delta N_A = -a \quad ; \quad \Delta N_B = -b \quad ; \quad \Delta N_C = +c \quad ; \quad \Delta N_D = +d \tag{8.160}$$

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

$$\Delta N_A = -a \cdot \zeta \quad ; \quad \Delta N_B = -b \cdot \zeta \quad ; \quad \Delta N_C = +c \cdot \zeta \quad ; \quad \Delta N_D = +d \cdot \zeta \tag{8.161}$$

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

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

Das Massenwirkungsgesetz (-)

Wir werden nun den im Abschnitt 8.1.7 entwickelten Satz 170 über das Gleichgewicht von Austauschprozessen auf die Klasse dieser chemischen Reaktionen anwenden und führen unsere Diskussion wieder an Hand des durch das Reaktions-Schema 8.156 vorgegebenen Beispiels. In der Sprache der allgemeinen Dynamik liegt ein Austauschprozess vor, bei dem die 4 Variablen N_A bis N_D nicht unabhängig von einander verändert werden können, sondern nur gem. den durch die Gl.-en 8.161 vorgegebenen Nebenbedingungen. Die Energieform *chemische Energie* für diesen speziellen Prozess lautet demnach

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

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

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

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

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

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

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

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

$$-a \cdot \mu_A - b \cdot \mu_B + c \cdot \mu_C + d \cdot \mu_D = 0 \tag{8.166}$$

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

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

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

864
phänomenologische Gleichgewichts-Thermodynamik (*)

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

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

und die Gleichgewichtsbedingung 8.166 wird zu

$$0 = -a \cdot \left(\mu_A^{(1)}(T) + T \cdot \left[\kappa \cdot \ln \frac{p_A}{p_0} - \hat{s}_A^{(0)} \right] + \mu_A^{(0)} \right) -b \cdot \left(\mu_B^{(1)}(T) + T \cdot \left[\kappa \cdot \ln \frac{p_B}{p_0} - \hat{s}_0^{(i)} \right] + \mu_B^{(0)} \right) +c \cdot \left(\mu_C^{(1)}(T) + T \cdot \left[\kappa \cdot \ln \frac{p_C}{p_0} - \hat{s}_C^{(0)} \right] + \mu_C^{(0)} \right) +d \cdot \left(\mu_D^{(1)}(T) + T \cdot \left[\kappa \cdot \ln \frac{p_D}{p_0} - \hat{s}_D^{(0)} \right] + \mu_D^{(0)} \right)$$
(8.169)

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

$$C_{0} = -a \cdot \mu_{A}^{(0)} - b \cdot \mu_{B}^{(0)} + c \cdot \mu_{C}^{(0)} + d \cdot \mu_{D}^{(0)}$$

$$(8.170)$$

$$(a.170)$$

$$C_1(p_i) = -a \cdot \ln \frac{r_A}{p_0} - b \cdot \ln \frac{r_B}{p_0} + c \cdot \ln \frac{r_C}{p_0} + d \cdot \ln \frac{r_B}{p_0}$$

$$(n_i)^a - (n_i)^b - (n_i)^c - (n_i)^d$$

$$= -\ln\left(\frac{p_A}{p_0}\right)^{-} -\ln\left(\frac{p_B}{p_0}\right)^{-} +\ln\left(\frac{p_C}{p_0}\right)^{-} +\ln\left(\frac{p_D}{p_0}\right)^{-} \qquad (8.171)$$

$$C_{2} = \hat{s}_{A}^{(0)} + \hat{s}_{B}^{(0)} - \hat{s}_{C}^{(0)} - \hat{s}_{D}^{(0)}$$

$$(8.172)$$

$$(T) = a u^{(1)}(T) - b u^{(1)}(T) + a u^{(1)}(T) + d u^{(1)}(T)$$

$$(8.172)$$

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

In dieser abkürzenden Schreibweise wird die Gl. 8.169 zu

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

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

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

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

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

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

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

$$\frac{(p_C)^c \cdot (p_D)^d}{(p_A)^a \cdot (p_B)^b} = \frac{(p_0)^a \cdot (p_0)^b}{(p_0)^c \cdot (p_0)^d} \cdot e^{K^*(78.178)}$$
$$= K(T)$$

In dieser Form

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

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

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

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

phänomenologische Gleichgewichts-Thermodynamik (*)

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

$$\widehat{n}_i = \frac{N_i}{N_{\rm ref}} = \frac{p_i}{p_{\rm ref}} \tag{8.180}$$

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

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

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

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

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

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

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

Solange wir diesen Reaktionsprozess diskontinuierlich betreiben (s. Abschnitt 8.8.1), können wir dieses Mengenverhältnis z.B. zugunsten der i.a. gewünschten Reaktionsprodukte C und/oder D nur durch die Prozessparameter (T, p) beeinflussen. Die Situation ändert sich jedoch von Grund auf, sobald die Reaktion selbst weiterhin in der Gasphase abläuft, jedoch zumindest eines der Reaktionsprodukte, z.B. das Produkt C, unter den Prozessbedingungen (T, p) in seiner stabilen Phase (s. Abschnitt 8.1.13) flüssig oder fest ist. Dann ist die Größe p_C , also der Partialdruck von C im Reaktionsvolumen, keine Variable mehr, deren Wert sich über die Gl. 8.179 einstellt, sondern sie ist mit dem durch die Prozess-Temperatur T bereits vorgegebenen Dampfdruck $p_C^{(Dampfdruck)}(T)$ identisch. Die Gleichgewichtsbedingung 8.179 erhält dadurch die Form

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

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

Reaktions-Energie / Reaktions-Entropie (-)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

die (auf die Teilchenzahl N_C bezogene) Bildungs-Entropiedichte des Produktes C. In völlig analoger Weise sind die übrigen bei der betrachteten chemischen Reaktion (bei Durchführung des Standardprozesses !) auftretenden Veränderungen in den extensiven Größen definiert, also z.B.

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

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

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

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

Historische Entwicklung der chemischen Thermodynamik (-)

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

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

Eine von nahezu allen Naturvölkern entdeckte und kultivierte Technik der Stoffumwandlung ist die Fermentation von Zucker oder Stärke zu Ethylalkohol unter Einsatz von hierfür geeigneten Bakterien. Es handelte sich also bereits um einen biotechnologischen Prozess. Damit hierbei im Ergebnis ein Getränk entstand, das für den Menschen nicht giftig, sondern vielmehr nahrhaft und wohlschmeckend war und nach Möglichkeit auch noch über eine längere Zeit haltbar, bedurfte es auch in diesem Fall einer wohl abgestimmten Einhaltung der Prozessparameter, z.B. Dosierung und Temperatur, sowie einer abschließenden Stofftrennung (Reinigung). Die Herstellung von Getränken mit höherem Alkoholgehalt durch Destillation gelang etwa ab dem 10. Jahrh. n. Chr. .nken mit höherem Alkoholgehalt durch Destillation gelang etwa ab dem 10. Jahrh. n. Chr. . Eine systematische Erarbeitung der Gesetzmäßigkeiten, die wir heute unter dem Begriff *Chemische Thermodynamik* zusammenfassen, konnte erst gelingen, nachdem die elementaren Prozesse, die bei einer chemischen Reaktion, also bei der Umwandlung eines oder mehrerer unterschiedlicher Materialien in ein oder mehrere andere Materialien ablaufen, zumindest im Grundsatz verstanden waren. Hierzu gehörte insbesondere die Erkenntnis, dass alle Materialien aus *Molekülen* bestehen, die ihrerseits aus *Atomen* aufgebaut sind, von denen es nur eine sehr begrenzte Anzahl unterschiedlicher Spezies gibt. Ein wesentlicher Schritt, um zu dieser Erkenntnis zu gelangen, war die 1808 formulierte, später als *Gay-Lussac-Humboldt-Gesetz* bezeichnete Aussage:

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

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

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

$C_6H_6 = XXX$

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

Historisch richtungsweisend war auch die Entwicklung der Ammoniak-Synthese in den Jahren 1904 bis 1910 durch den Industrie-Chemiker *Carl Bosch* (* 1874 in Köln; † 1940 in Heidelberg) und den in der universitären Forschung tätigen Chemiker *Prof. Fritz Haber* (* 1868 in Breslau; † 1934 in Basel während der Rückreise an seinen damaligen Wohnort Cambridge/Engl.). Durch das später unter dem Namen *Haber-Bosch-Verfahren* bekannt gewordene Synthese-Konzept gelang es, den in der Atmosphäre im Überfluss vorhandenen Stickstoff von der reaktionsträgen Form N_2 in die chemisch wesentlich aktivere Form des Ammoniak NH_3 umzuwandeln. Dieses Zwischenprodukt konnte dann über bereits bekannte Reaktionsschritte zu den Salpeter-Produkten (also den Salzen der Salpetersäure, den Nitraten XNO_3) weiterverarbeitet werden. Diese wiederum bilden die Ausgangsprodukte für die Herstellung der wirtschaftlich hoch interessanten Düngemittel-Produkte (z.B. Ammoniumnitrat $(NH_4)(NO_3)$) einerseits und der wirtschaftlich ähnlich bedeutenden Sprengstoff-Produkte (z.B. Nitroglycerin, eigtl. Glycerintrinitrat $H(CH(NO_3))_3H$; von $\gamma\lambda\iota\kappa\varepsilon\rho\sigma\sigma$ (griech.) süss)..

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

$$1 \cdot N_2 + 3 \cdot H_2 \to 2 \cdot NH_3 \tag{8.188}$$

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

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

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

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

8.1.13 Phasen, Phasengrenzen, Stabilität (*)

Für die nun folgende Diskussion wollen wir die Existenz einer Ortskoordinate \overrightarrow{r} wieder explizit berücksichtigen. Das als Variable auftretende Volumen V ist also nicht mehr einfach nur eine Mengenangabe ohne einen konkreten Bezug zum Ortsraum, sondern es handelt sich nun um einen wohl definierten abgeschlossenen Bereich des \mathbb{R}^3 mit dem Rauminhalt V. Bereits im Abschnitt 3.3.12 haben wir die Eigenschaft der *physikalischen Homogenität* kennengelernt und für jedes physikalische System als *a priori* gegeben angenommen. Wir werden diese Behauptung später gelegentlich gezielt einschränken müssen, insbesondere bei der Behandlung der (dissipativen) Ströme (Kapitel 8.2) und der Fluktuationen (Abschnitt 8.4.9). In dem nun folgenden Abschnitt 8.1.13 wollen wir jedoch Systeme behandeln, für die diese physikalische Homogenität uneingeschränkt gültig ist und zwar auch dann, wenn das betrachtete Volumen infinitesimal klein eingeschränkt wird. D.h. das System lässt sich gedanklich in beliebig viele Subsysteme infinitesimalen Volumens aufteilen, wobei alle Subsysteme dieselbe Gibbs-Funktion besitzen. Daher ist für jede extensive Variable X_i an jeder Stelle $\overrightarrow{r} \in V$ der Grenzwert

$$\lim_{\delta V_i \to 0} \frac{\delta X_i}{\delta V_i} = x_i(\overrightarrow{r}) \tag{8.189}$$

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

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

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

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

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

Dann gilt nämlich insbesondere

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

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

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

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

Wir formulieren diese Bedingungen in Form eines Satzes:

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

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

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

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

Theorem 174 Notwendige Bedingung für die thermodynamische Stabilität eines jeden physikalischen Systems mit dem Verhalten einer Phase ist, dass sämtliche 2. Ableitungen seiner energieartigen Gibbs-Funktionen nach einer intensiven Variablen negativ sind. Durch diesen Satz über die Stabilitätsbedingungen bzgl. intensiver Variablen erhalten wir also letztlich keine zusätzlichen neuen Bedingungen, sondern nur eine andere, äquivalente Formulierung derselben Bedingungen. Bei einem System in den Variablen (S, V, N) erhalten wir also die Stabilitätsbedingungen

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

d.h. auf dieser Grenze gilt

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

phänomenologische Gleichgewichts-Thermodynamik (*)

Extremwert bei

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

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

An dieser Stelle erreicht die normierte Temperatur den Wert

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

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

8.1.14 Koexistenz von Phasen (*)

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

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

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

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

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

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



Abb. 3 Prinzipskizze einer Versuchsanordnung zur Messung des Dampfdrucks

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

$$V = V_F + V_G \tag{8.212}$$

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

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

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

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

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

$$f = 2 + L - P \tag{8.214}$$

- f: Anzahl der Freiheitsgrade
- L: Anzahl der verschiedenen Teilchensorten
- P: Anzahl der Phasen

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

$$f = 2 + (L-1) \cdot P - (P-1) \cdot L = 2 + L - P \tag{8.215}$$

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

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

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

In vielen Lehrbüchern wird bei der Diskussion der Gibbsschen Phasenregel auch noch die Möglichkeit von chemischen Reaktionen zwischen den verschiedenen Teilchensorten angenommen, wodurch sich die Beziehung 8.215 entsprechend ändert. Eine besondere Situation tritt dann ein, wenn eine flüssige Phase sich im Gleichgewicht mit einer Gasphase befindet, die überwiegend aus einer anderen Teilchensorte besteht, und wenn die Gasphase an ein Volumen-Reservoir angekoppelt ist. Sobald man nun die Temperatur soweit erhöht, dass der Dampfdruck der die Flüssigkeit bildenden Teilchensorte gleich dem aktuellen Gesamtdruck wird, wird das thermodynamische Gleichgewicht erst erreicht, wenn die **gesamte** Flüssigkeit in die Gasphase übergegangen ist. D.h. die flüssige Phase ist nicht mehr (absolut) stabil. Diesen Vorgang bezeichnen wir als *Sieden* bzw. beim Wasser umgangssprachlich als *Kochen*. Während dieser Situation des Siedens verhält sich das System (aus Flüssigkeit und Gas) wie ein Wärmereservoir: Man kann ihm eine endliche Menge an Wärmeenergie zuführen oder entziehen, ohne dass es seine Temperatur ändert. Vielmehr setzt das System diese Energie um, um die entsprechende Menge an Gas zu kondensieren bzw. an Flüssigkeit zu verdampfen.

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

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

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

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

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

$$(8.218)$$

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

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

$$\widehat{s}_L > \widehat{s}_S \tag{8.219}$$

d.h. für die Schmelzwärme gilt

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

steiler als dessen Dampfdruckkurve $p = p_{L/G}(T)$.

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

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

Daher verläuft die Schmelzkurve $p = p_{L/G}(T)$ eines jeden Stoffes immer deutlich

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\mu(T, \widehat{v}_2) = \mu(T, \widehat{v}_1) \tag{8.226}$$

Die Gl. 8.224 vereinfacht sich also zu dem Ausdruck

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

und die Bedingung 8.226 lautet

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

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

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

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

(1) Die diese beiden Punkte verbindende Gerade verläuft horizontal zur \hat{v} -Achse.

(2) Die zwischen dieser Verbindungsgeraden und der Isothermen eingeschlossene Fläche hat den Wert 0, sofern die oberhalb dieser Geraden liegenden Anteile positiv und die darunter liegenden Anteile negativ gezählt werden.

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

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

$$p^{(r)} = \frac{T^{(r)}}{\left(\widehat{v}^{(r)} - 1\right)} - \frac{1}{\left(\widehat{v}^{(r)}\right)^2}$$
(8.230)

und die Gl. 8.228 wird zu

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

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

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

8.1.15 Phasendiagramme, Phasenübergänge (*)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

definierte Phasengrenze stößt.

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



Abb. 4 Phasendiagramm von Wasser

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

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

886

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

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

$$t_{tr} = 0,01^{\circ}C \tag{8.234}$$

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

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

$$\widehat{n}_{\mathbf{A}} = \frac{N_{\mathbf{A}}}{N_{\mathbf{A}} + N_{\mathbf{B}}} \tag{8.235}$$

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



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

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

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

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

1. Das System trifft bei der Ausführung des Prozesses, der zu einem Phasenübergang führt, zunächst auf eine Koexistenz-Hyperfläche. Dann wird das System (unter geeigneten experimentellen Bedingungen, s. z.B. Abschnitt 8.1.14, unmittelbar nach Überschreiten dieser Hyperfläche in die nun absolut stabile Phase übergehen. Diesen Vorgang, bei dem das System in ein anderes System mit i.a. signifikant veränderter Gibbs-Funktion übergeht, wobei sich dabei i.a. alle extensiven Variablen sprungartig ändern, und die damit verknüpften Phänomene bezeichnet man als *Phasenübergang 1. Art.* (XXX: präzisieren) Das im Abschnitt 8.1.14 erwähnte Sieden von Wasser bei 100.°C ist ein derartiges Beispiel. Unter Normaldruck nimmt dabei das Volumen um den Faktor 1, 8.10³ zu und die Entropie erhöht sich um 6, $05 \cdot \frac{J}{g}$. Demzufolge werden - formal gesprochen - alle partiellen Ableitungen der energieartigen Gibbs-Funktionen nach ihren extensiven Variablen unendlich groß, also auch eine Reihe von Materialparametern (s. Abschnitt 8.1.8).

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

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



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

8.1.16 Innere Variablen, Phasenübergänge 2. Art (-)

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

Phase (1) mit
$$\lambda = 0$$
 (8.236)

 $Phase(n) (2) mit |\lambda| > 0 \qquad (8.237)$

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

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

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

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

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

phänomenologische Gleichgewichts-Thermodynamik (*)

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

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

Diese Gl. hat 2 Lösungen:

$$(1) \quad : \quad \lambda = 0 \tag{8.241}$$

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

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

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

Die Gibbs-Funktion der Phase (2) lautet

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

Die Stabilitätsbedingung bzgl. dieses freien λ -Austausches lautet

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

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

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

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

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

$$b > 0 \tag{8.248}$$

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

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

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

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

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

In diesem Bereich gilt auch die Bedingung b(T, p) > 0. Aus Stetigkeitsüberlegungen schließen wir, dass diese Bedingung auch im Bereich (1) gilt, zumindest in unmittelbarer Nachbarschaft zum Bereich (2). Die Phasen (1) und (2) sind durch die gemeinsame Stabilitätsgrenze a(T, p) = 0 voneinander getrennt. Auf dieser Grenze hat in beiden Phasen λ den Wert 0. Daher sind auch die Gibbs-Funktionen beider Phasen auf dieser Grenze identisch.

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

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

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

$$(8.251)$$

$$b(T,p) \approx \beta(p) > 0 \tag{8.252}$$

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

Als erstes berechnen wir die spezifische Wärmekapazität:

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

Es folgt dann

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

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

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

8.1.17 Lösungen (*)

Wir diskutieren jetzt Systeme, die mehr als eine Teilchensorte enthalten, bei denen aber trotzdem die räumliche Homogenität erhalten bleibt. Die verschiedenen Teilchensorten liegen also nicht in von einander separierten Volumina endlicher Größe vor, sondern - wie es oft präzisiert wird - *molekular-dispers durchmischt*. Wir bezeichnen ein derartiges System als eine *Lösung* der beteiligten Stoffe ineinander. Den Fall der in viele Teilvolumina unterschiedlicher Zusammensetzung separierten Systeme, der *Dispersionen*, werden wir im Abschnitt 8.1.18 behandeln. Besteht ein molekulardispers gelöstes System zu einem hohen Anteil aus **einer** Teilchensorte, während die übrigen Teilchensorten in ihm in deutlich geringerer Konzentration enthalten sind, bezeichnet man die erstgenannte Komponente als das Lösungsmittel oder den Solvens und die übrigen Komponenten als die hierin gelösten Stoffe. Insbesondere in dieser Situation des dominant vorhandenen Lösungsmittels hat es mancherlei Vorteile, wenn das System nicht durch die absoluten Teilchenzahlen N_1, \ldots, N_k der k in dem System vorhandenen verschiedenen Teilchensorten charakterisiert wird, sondern durch eine Referenz-Teilchenzahl N, vorzugsweise durch die Gesamtanzahl aller Teilchen (oft wird aber auch die Teilchenzahl des Lösungsmittels benutzt), und durch die relativen Teilchenzahlverhältnisse

$$\widehat{n}_i = \frac{N_i}{N} \tag{8.255}$$

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

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

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

An dieser Stelle weise ich noch auf eine in der Literatur leider weit verbreitete Inkonsequenz hin bei der Angabe der relativen Anteile der verschiedenen Komponenten in einer Mischung von Gasen. (Bei Gasen ist die Wortwahl Lösung ungebräuchlich.) Die Angabe der relativen Massenanteile (oder auch der relativen Teilchenzahl-Anteile (übliche Bezeichnung Mol-%) ist unproblematisch, wird aber keinesfalls durchgängig benutzt. Relativ häufig werden dagegen die relativen Volumen-Anteile angegeben. Bei genauerem Nachdenken stellt sich hierbei aber die Frage, welche Volumina hier auf einander bezogen werden. Gase füllen das ihnen angebotene Volumen vollständig aus; auch bei Mischungen von Gasen nehmen alle Bestandteile das gesamte Volumen ein! In der Näherung idealer Gase erzeugen die einzelnen Bestandteile unabgängig von einander jeweils einen Partialdruck, der mit dem Druck identisch ist, den sie erzeugen, wenn sie dieses Volumen alleine ausfüllen. Und der Gesamtdruck ist dann die Summe dieser Partialdrucke. Die Angabe von relativen Volumen-Anteilen bei Gas-Gemischen ergibt also streng-genommen keinen Sinn. Die in der Literatur angeführten, als Volumenanteile bezeichneten Zahlenwerte sind aber immer mit den Partialdrucken identisch.

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

Die Lösungs-Entropie (-)

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

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

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

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

Auf Grund der statistischen Definition der Entropie (Abschnitt 8.4.2) ist man jedoch andererseits geneigt anzunehmen, dass bei der Lösung zweier idealer Gase ineinander die Entropie des Systems insgesamt zunimmt. Um diesen vermeintlichen Widerspruch aufzulösen, müssen wir die jeweils gemeinten Lösungsprozesse korrekt interpretieren. Die Gl. 8.257 sagt aus, dass die Lösung zweier idealer Gase ineinander, die sich bei der Temperatur T in einem Volumen V befinden, dieselbe Entropie besitzt wie ein System, in dem die beiden Gase separiert sind, aber bei gleicher Temperatur T jedes für sich ein Volumen derselben Größe V ausfüllen. Wenn man jetzt diese beiden Teilsysteme miteinander in der Weise ineinander löst, dass man diese beiden Volumina ineinander überführt, ändert sich die Entropie hierbei nicht! Eine zumindest im Grundsatz mögliche experimentelle Realisierung dieses Prozesses ist in der Abb. XXX skizziert (XXX: Diese Abb. ist noch nicht verfügbar.):

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

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

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

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

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

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

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

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

überdies

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

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

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

$$S^{(e)} - S^{(a)} = \frac{N}{2} \cdot \left(\widehat{s}_1(T) - \kappa \cdot \ln \frac{p_1^{(a)}}{2 \cdot p_0} + \widehat{s}_1(T_0, p_0) \right) \cdot 2 \qquad (8.263)$$
$$-\frac{N}{2} \cdot \left(\widehat{s}_1(T) - \kappa \cdot \ln \frac{p_1^{(a)}}{p_0} + \widehat{s}_1(T_0, p_0) \right) \cdot 2$$
$$= N \cdot \kappa \cdot \ln 2 \qquad (8.264)$$

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

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

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

Dann aber folgt zwangsläufig

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

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

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

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

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

896

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

Austauschprozesse zwischen Lösungen (-/-)

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

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

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

8.1.18 Die Energieform Grenzflächenenergie (-)

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

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

Durch Fürsprache ihres Bruders Friedrich Pockels (s. Abschnitt 11.4.1) gelang es ihr, 1891 ihre wesentlichen Ergebnisse in der renommierten Zeitschrift *Nature* zu publizieren ([6]). Den Nobelpreis in Anerkennung der grundlegenden Arbeiten zur Oberflächenphysik erhielt jedoch nicht sie, sondern 1932 *Irving Langmuir* (* 1881 in Brooklyn (heute New York); † 1957 in Falmouth/Mass.(USA)). Wir werden uns an dieser Stelle auf die thermodynamischen Aspekte der Oberflächenphysik beschränken und betrachten Systeme mit einem wohl definierten räumlichen Ausdehnung, dessen Verhalten durch eine Gibbs-Funktion E(S, V, A, ...)beschrieben werden können. Ausgangspunkt unserer Überlegungen ist die Einsicht, dass i.a. jede Änderung seiner Oberfläche A ebenfalls mit einer Änderung der Energie des Systems verbunden ist, dass also

$$dE = \sigma \cdot dA \neq 0 \tag{8.268}$$

Die durch die Gl. 8.268 definierte intensive Variable

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

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

$$\sigma = \sigma_{1,2} \tag{8.270}$$

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

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

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

$$dE = \overrightarrow{\sigma} * d\overrightarrow{A} \tag{8.271}$$

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

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

$$\frac{\text{Volumenenergie}}{\text{Grenzflächenenergie}} \sim l \tag{8.272}$$

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

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

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

1. als auf die Gesamtmasse M bezogene Größe:

$$\widetilde{a}_i = \frac{A_i}{M} \tag{8.273}$$

2. als auf das Gesamtvolumen V bezogene Größe

$$a_i = \frac{A_i}{V} \tag{8.274}$$

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

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

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

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


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

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

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

Elektrische Beiträge zur Grenflächenenergie (-/-)

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

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

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

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

$$\sigma = \sigma_{1,2} \tag{8.275}$$

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

$$\sigma_{1,3} \neq \sigma_{1,2} + \sigma_{2,3} \tag{8.276}$$

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

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

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

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

Chemische Beiträge zur Grenzflächenenergie (-/-)

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

Technische Emulsionen (-/-)

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

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

8.2 Thermodynamik der dissipativen Ströme (-)

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

8.2.1 Der Nichtgleichgewichtszustand (-)

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

$$x_i = x_i(\overrightarrow{r}) \tag{8.277}$$

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

$$\nabla_r \left(x_i(\overrightarrow{r}) \right) \equiv 0 \quad \forall \ i \tag{8.278}$$

Wir wollen jedoch nun den Fall betrachten, dass zumindest für einige dieser extensiven Größen dieser freie Austausch so stark behindert ist, dass die Einstellung dieses Gleichgewichtes eine messbare Zeit benötigt. Mit dem Begriff messbar meine ich an dieser Stelle, dass diese Einstellzeit deutlich größer ist als die Zeit, die ein Experimentator benötigt, um eine oder mehrere der extensiven und/oder intensiven Größen des Systems an einer ausgewählten Stelle \overrightarrow{r} innerhalb des Volumens V zu messen. An einem System mit einer in diesem Sinne messbaren Einstellzeit sind offenbar auch Zustände beobachtbar, die die Gleichgewichtsbedingung 8.278 nicht erfüllen. Einen derartigen Zustand nennen wir einen Nichtgleichgewichtszustand des Systems. Er zeichnet sich dadurch aus, dass eine oder mehrere der x_i -Dichten nicht im ganzen Volumen V konstant ist bzw. sind. Da voraussetzungsgemäß der freie X_i -Austausch nicht vollständig unterbunden ist sondern nur (mehr oder weniger) behindert, müssen wir annehmen, dass ein derartiger Nichtgleichgewichstzustand nicht stationär ist, sondern sich (von selbst) mit der Zeit verändert. An einem solchen System können wir also durch geeignete experimentelle Mittel zunächst einen definierten Nichtgleichgewichtszustand einstellen und danach z.B. den zeitlichen Ablauf (die *Kinetik*) des Übergangs des Systems von diesem Nichtgleichgewichtszustand in seinen Gleichgewichtszustand durch eine geeignete Folge von Messungen beobachten. Als konkrete und typische Beispiele für derartige kinetische Experimente bzw. Abläufe/Prozesse nenne ich

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

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

8.2.2 Verallgemeinerte Ströme und thermodynamische Kräfte (-/-)

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

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

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

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

$$\nabla h(\vec{r}) \neq 0 \nabla T(\vec{r}) \neq 0 \nabla p(\vec{r}) \neq 0$$

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

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

 \overrightarrow{j}

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

$$e(\overrightarrow{r};t) = e(s(\overrightarrow{r};t);n(\overrightarrow{r};t)) \tag{8.279}$$

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

8.2.3 Transportkoeffizienten (-/-)

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

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

8.2.4 Teilchen-Diffusion (-/-)

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

8.2.5 Wärmeleitung (-/-)

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

Die Differenzialgleichung der Wärmeleitung lautet

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

c : Schallgeschwindigkeit in dem Material

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

$$J_E = \lambda \cdot \Delta T \cdot \frac{A}{x} \tag{8.281}$$

 $A \quad : \quad \mbox{Querschnittsfläche der die Wärme transportierenden Schicht}$

x : Dicke dieser Schicht

Den Materialparameter λ nennt man die Wärmeleitzahl des Materials.

8.2.6 Irreversible Strömungsmechanik (-/-)

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



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

 $\Delta T = 1 \cdot K$

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

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

906

Thermodynamik der dissipativen Ströme (-)



Abb. 9 Streifenförmig strukturierte Cirruswolken über dem Lac de Biscarrosse et Parentis (Les Landes; Frankreich)

(Quelle: Aufnahme des Autors 2011)

Laminare viskose Strömungen (-/-)

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

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

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

Stabilitätsbedingungen f. laminare Strömungen (-/-)

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

Turbulente Strömungen (-/-)

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

8.2.7 Stationäre elektrische Ströme (-/-)

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

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

8.3 Elektrochemie (-)

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

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

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

Ich werde versuchen, den roten Faden dieses Gebietes in einer Weise darzulegen, die die Elektrochemie aus ihrer Isolierung löst, die engen Analogien zur Halbleiterphysik und zur Theorie der Vakuum-Elektronenröhren offensichtlich macht und die, soweit dies möglich ist, auf die Einführung elektrochemie-spezifischer Anpassungsparameter verzichtet. Dabei hoffe ich zeigen zu können, dass auch in diesem Fachgebiet ein Großteil der Basis-Phänomene allein mit Hilfe des Instrumentariums der sog. *Gleichgewichts-Thermodynamik* beschrieben werden kann, wenn dieses Instrumentarium denn nur konsequent angewendet wird. Erst wenn in merklichem Umfang stationäre (elektrische und Massen-)Ströme fließen, bleibt uns der Einsatz der Thermodynamik der dissipativen Ströme (Kapitel 8.2) nicht mehr erspart. Ich werde jedoch auch nicht im Ansatz in der Lage sein, die Fülle der elektrochemischen Details zu behandeln, die man üblicherweise in einem Lehrbuch der Elektrochemie findet. Für eine Vertiefung dieses Gebietes empfehle ich [8].

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

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

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

8.3.1 Die Energieform elektrochemische Energie (-)

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

$$dE = U \cdot dQ + \mu \cdot dN \tag{8.283}$$

um die Bedingung

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

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

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

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

$$\mu^* = \mu^*(T, p, U) \tag{8.286}$$

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

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

so dass i.a.

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

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

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

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

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

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

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

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

8.3.2 Elektrolyt, Dissoziation (-)

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

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

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

$$NaCl \to Na^+ + Cl^- \tag{8.291}$$

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

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

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

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

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

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

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

$$H_2 O \to H^+ + O H^- \tag{8.294}$$

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

$$H^+ + H_2 \to (H_3 O)^+$$
 (8.295)

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

Der Dissoziationsgrad von Wasser beträgt bei Raumtemperatur

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

$$\approx 1 \cdot 10^{-7} \Rightarrow$$

$$\alpha_{H_2O} \cong \frac{N(H^+)}{N(H_2O)} = \frac{N(OH^-)}{N(H_2O)}$$
(8.297)

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

8.3.3 Das abgeschirmte Coulomb-Potenzial (-)

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

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

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

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

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

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

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



Abb. 10 Prinzipskizze der Ionenverteilung in einem Elektrolyten (Quelle: diese Abb. basiert auf dem Bild Ionenverteilung_inLoesung.svg v. 16.12.2009 aus der freien Enzyklopädie Wikipedia und steht unter der GNU-Lizenz für freie Dokumentation Version 1.2; der Urheber dieses Bildes ist Roland1952

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

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

$$\lambda_D \approx 0,5 \dots 2 \cdot nm \tag{8.300}$$

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

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

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

$$U(r) = \frac{Q_0}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0} \cdot \frac{e^{-\frac{1}{\lambda_D}}}{r}$$
(8.301)

wobei

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \cdot \kappa \cdot T_e}{n_e \cdot Q_0^2}} \tag{8.302}$$

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

8.3.4 Einige Elektrolyt-Systeme (-)

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

1-Stoff-Elektrolyte (-)

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

$$c \cdot C \to a \cdot A^+ + b \cdot B^- \tag{8.303}$$

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

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

Elektrochemie (-)

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

Wie sich noch zeigen wird, ist es für die vorliegende Aufgabenstellung vorteilhaft, als Referenz-Teilchenzahl N_{Ref} die Anzahl an *C*-Teilchen zu wählen, die das System in einem hypothetischen Ausgangs-Zustand besaß, in dem noch gar keine A^+ - oder B^- -Ionen vorhanden waren. Dann folgt

$$\frac{(\hat{n}_{A^+})^a \cdot (\hat{n}_{B^-})^b}{(\hat{n}_C)^c} = K^*(T, p)$$
(8.305)

Wir wollen zunächst Materialien betrachten, die einen **schwachen** Elektrolyten bilden. Dann gilt (s. die oben vereinbarte Definition der Referenz-Teilchenanzahl)

$$\widehat{n}_C \lessapprox 1 \tag{8.306}$$

und die Gl. 8.305 vereinfacht sich zu

$$(\widehat{n}_{A^+})^a \cdot (\widehat{n}_{B^-})^b = K(T, p)$$
(8.307)

Wir betrachten hierzu einige konkrete Beispiele, zunächst das bereits erwähnte Wasser. Dieses dissoziiert gem. dem Reaktions-Schema

$$H_2 O \to H^+ + O H^- \tag{8.308}$$

D.h. die Vorfaktoren des Reaktions-Schemas sind nun alle=1und die Gl.8.307lautet

$$\hat{n}_{H^+} \cdot \hat{n}_{OH^-} = K^{(H_2O)}(T, p) \approx 1 \cdot 10^{-14} \text{ für die NB } T = 300 \cdot K; \ p = 1 \cdot 10^5 \cdot Pa \approx 1 \cdot bar$$
(8.309)

Durch die Reaktion 8.308 wird die gesamte elektrische Ladung des Systems nicht verändert. Solange in dem Wasser keine weiteren Stoffe gelöst sind, die durch Dissoziation Ionen erzeugen können, gilt daher

$$\widehat{n}_{H^+} = \widehat{n}_{OH^-} \approx 1 \cdot 10^{-7} \text{ für reines Wasser unter NB}$$
(8.310)

Da sich die Ionenkonzentration um viele Größenordnungen ändern kann, wird in der Elektrochemie sehr häufig anstelle der relativen Ionenkonzentration deren Logarithmus angegeben. Man nennt den Ausdruck

$$-\log_{10}(\hat{n}_{H^+}) = pH \tag{8.311}$$

den $pH\mathchar{-}Wert$ der betrachteten Flüssigkeit. Reines Wasser hat offenbar einen pH-Wert von

$$pH(\text{Wasser}) = 7 \tag{8.312}$$

Unser nächstes Beispiel ist die umgangssprachlich als *Eisessig* (in reiner Form) bzw. *Essigsäure* (in mit Wasser verdünnter Form) bezeichnete *Ethansäure* (CH_3COOH). In reiner Form bildet sie ebenfalls einen schwachen 1-Stoff-Elektrolyten und dissoziiert nach dem Reaktions-Schema

$$CH_3COOH \to (CH_3COO)^- + H^+ = (SR)^- + H^+$$
 (8.313)

Zur Erleichterung der Schreibweise werde ich, wie in der Gl. 8.313 bereits angeführt, im nachfolgenden Text häufig das negativ geladene Ion einer organischen Säure mit dem Buchstaben SR (für Säurerest) abkürzen. Im Verlauf einer längeren Rechnung werde ich dann die undissoziierte Säure mit dem Buchstaben S abkürzen.

Als Referenz-Teilchenzahl N_{Ref} wählen wir wieder die im hypothetischen Ausgangszustand, in dem noch gar keine H^+ - oder $(SR)^-$ -Ionen entstanden waren, vorhandenen CH_3COOH -Teilchen. Im thermodynamischen Gleichgewicht unter Vorgabe von T und p gilt dann

$$\widehat{n}_{(SR)^{-}} \cdot \widehat{n}_{H^{+}} = K^{(CH_3COOH)}(T, p) = 1,74 \cdot 10^{-5} \text{ für T}=300 \cdot K \text{ und } p = 1 \cdot bar$$
 (8.314)

In diesem Zustand ist Eisessig also eine schwache Säure mit einem pH-Wert von

$$pH(\text{Eisessig}) = -\log_{10}(\sqrt{1,74 \cdot 10^{-5}}) = 2,38$$
 (8.315)

(XXX: Der weitere Text des Absatzes 1-Stoff-Elektrolyte ist noch nicht verfügbar.)

2-Stoff-Elektrolyte (-)

Wir betrachten also nun Systeme, die aus einem Lösungsmittel und einem in ihm gelösten und zumindest teilweise ionisierten Stoff bestehen. Als erstes konkretes Beispiel betrachten wir in Wasser gelöste (d.h. verdünnte) Essigsäure, s Absatz 1-Stoff-Elektrolyte ab S. 914. Es ist nun sinnvoll, **alle** Teilchenkonzentrationen auf dieselbe Referenz-Teilchenanzahl zu beziehen. Hierfür wählen wir sinnvollerweise die Anzahl an Wassermolekülen, und zwar wieder in dem hypothetischen Ausgangszustand, in dem noch keine Dissoziation des Wassers stattgefunden hat. Im Gleichgewicht ist dann wieder die Gl. 8.309 erfüllt,

$$\widehat{n}_{H^+} \cdot \widehat{n}_{OH^-} = K^{(H_2O)}(T, p) \tag{8.316}$$

sowie eine der Gl. 8.314 entsprechende, nun aber anders bezogene Gleichung:

$$\frac{\hat{n}_{(SR)^{-}} \cdot \hat{n}_{H^{+}}}{\hat{n}_{(CH_3COOH)}} = K^{(CH_3COOH)}(T, p)$$
(8.317)

Wenn wir eine Menge Essigsäure der Masse $M(CH_3COOH)$ in eine Menge Wasser der Masse $M(H_2O)$ eingeben, so beträgt die Säurekonzentration in dem hypothetischen Ausgangszustand, in dem die Säure noch nicht dissoziiert ist,

$$\widehat{n}_{(CH_3COOH)}^{(0)} = \frac{M(CH_3COOH)}{M(H_2O)} \cdot \frac{\widetilde{m}_{H_2O}}{\widetilde{m}_{CH_3COOH}}$$
(8.318)

Elektrochemie (-)

 $(\tilde{m}_i \text{ ist die Molmasse der Teilchensorte } i, s.$ Abschnitt 8.1.2). Der in einem realen Zustand gegebenen Dissoziationsgrad beträgt dann

$$\alpha = \frac{\hat{n}_{(SR)^{-}}}{\hat{n}_{(CH_{3}COOH)}^{(0)}}$$
(8.319)

Außerdem gilt auch für dieses System die Erhaltung der integralen Ladungsneutralität. Diese Bedingung lautet nun

$$\hat{n}_{H^+} - \hat{n}_{OH^-} - \hat{n}_{(SR)^-} = 0 \tag{8.320}$$

Aus diesen 3 Gl.-en 8.316, 8.317 und 8.320 können wir also die sich im thermodynamischen Gleichgewicht einstellenden Werte der 3 Variablen \hat{n}_{H^+} , \hat{n}_{OH^-} und $\hat{n}_{(SR)^-}$ berechnen:

(XXX: Der diese Beziehungen herleitende Text ist noch nicht verfügbar.)

Eine wesentliche Vereinfachung in diesen Beziehungen ergibt sich, wenn wir den Beitrag der Dissoziation des Wassers für die sich einstellenden Konzentration an H^+ -Ionen vernachlässigen dürfen. Dann gilt nämlich einfach

$$\widehat{n}_{(SR)^{-}} \approx \widehat{n}_{H^{+}} \tag{8.321}$$

und die Gl. 8.317 vereinfacht sich zu

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)} \cdot \hat{n}_{(S)}^{(0)} = K^{(S)}(T,p)$$
(8.322)

In dieser Form findet man diesen Zusammenhang in der Literatur als das nach dem Chemiker Wilhelm Ostwald (* 1853 in Riga; † 1932 in Großbothen b. Leipzig) benannte Ostwaldsche Verdünnungs-Gesetz . Wir erkennen unmittelbar die Zunahme des Dissoziationsgrades α mit abnehmender Einwaagekonzentration $\hat{n}_{(S)}^{(0)}$. Sobald wir in der Lage sind, den Dissoziationsgrad zu messen, können wir also über eine Verdünnungsreihe die Funktion $\alpha = \alpha(\hat{n}_{(S)}^{(0)})$ und damit die Konstante $K^{(S)}(T, p)$ quantitativ bestimmen. Ostwald benutzte dieses Gesetz zur Deutung der von ihm durchgeführten Leitfähigkeitsmessungen an Elektrolyten (s. auch Abschnitt 8.3.6).

Abschließend halte ich den Hinweis für angezeigt, dass die Gl. 8.322 nur für nicht zu stark verdünnte Elektrolyte gültig ist, nämlich nur solange die Beziehung 8.321 erfüllt ist. M.a.W. der pH-Wert der fertigen Lösung muss noch ausreichend unter dem Neutralpunkt des Wassers ($pH(H_2O) = 7$) liegen.

(XXX. Der weitere Text des Absatzes 2-Stoff-Elektrolyte ist noch nicht verfügbar.)

Mehrstoff-Elektrolyte (-/-)

Von besonderem praktischen Interesse sind nun Elektrolyte, die mehr als 2 verschiedene Stoffe enthalten. Wenn dann zumindest einige der von diesen Stoffen gebildeten Ionen identisch sind, ergeben sich interessante gegenseitige Abhängigkeiten, die sich in vielen technischen (und biologisch) Anwendungen ausgenutzet werden. Insbesondere ändern sich diese Abhängigkeiten stark mit der Teilchenkonzentration dieser Ionen. So lassen sich gewisse Verhaltensweise z.B. über den sich insgesamt einstellenden pH-Wert annähernd ein- und ausschalten.

Wir behandeln zunächst das wichtige Beispiel einer sog. Pufferlösung. Diese enthält insbesondere eine schwache Säure und eines ihrer Salze. Als konkretes Beispiel untersuchen wir eine Lösung von Essigsäure (CH_3COOH) und Ammoniumazetat $((CH_3COONH_4)$ in Wasser.

(XXX: Der die nachfolgende Gl. herleitende Text ist noch nicht verfügbar.)

$$pH = pK_S + \log \frac{\widehat{n}_{(Azetat)}^{(0)}}{\widehat{n}_{(S)}}$$

$$(8.323)$$

Unter den oben genannten Voraussetzungen ist also der *pH*-Wert der Lösung nur noch eine Funktion des Verhältnisses der Einwaagen von Salz und Säure der Pufferlösung. Diese Gl. 8.323 wird in der Literatur oft nach dem amerikanischen Chemiker und Biologe *Lawrence Joseph Henderson* (* 1878 in Lynn/Mass.(USA); † 1942 in Cambridge/Mass.) und dem dänischen Physiker und Chemiker *Karl Albert Hasselbalch* (* 1874 in Aastrup (Dänemark); † 1962) (XXX: präzisieren)benannt und als die *Hendersson-Hasselbalch-Gleichung* bezeichnet.

(XXX: Der weitere, umfangreiche Text des Absatzes *Mehrstoff-Elektrolyte* ist noch nicht verfügbar.)

(XXX. Der weitere Text des Abschnitts *Einige Elektrolyt-Systeme* ist noch nicht verfügbar.)

8.3.5 Elektrochemische Kontakte (-/-)

Wir betrachten nun Prozesse des Ladungs- und Teilchenaustausches zwischen einem physikalischen System (1), das eine gewisse Anzahl unterschiedlicher, in ihm frei beweglicher und geladener Teilchen enthält, und einem physikalischen System (2), das sich mit dem System (1). in *Kontakt* befindet. Damit ist gemeint, dass durch diesen Kontakt der Austausch einiger (oder auch aller) dieser verschiedenen Teilchensorten möglich ist. Ist das System (1) ein Elektrolyt entsprechend der im Abschnitt 8.3.2 gegebenen Definition, und besteht das System (2) aus einem festen, elektrisch leitenden Metall, so nennt man dieses Stück Metall eine *Elektrode*.

(XXX: Der weitere, eigentliche Text des Abschnitts *Elektrochemische Kontakte* ist noch nicht verfügbar.)

8.3.6 Stationäre Ströme in Elektrolyten (-/-)

(XXX: Der weitere Text des Abschnitts *Stationäre Ströme in Elektrolyten* ist noch nicht verfügbar.)

8.3.7 Gasentladungen (-/-)

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

8.3.8 Plasmen (-/-)

Der Brockhaus ([4] im Heft 15 (Anhang)) definiert ein Plasma (von $\pi\lambda\alpha\sigma\mu\alpha$ (griech.); das Gebilde, das Geformte) als

ein quasi-neutrales ionisiertes heißes Gas aus Ionen, Elektronen und neutralen Teilchen

(Mit der Vorsilbe quasi ist wohl gemeint, dass dieses Gas nicht nur als ganzes, sondern auch schon jedes genügend groß gewählte Teilvolumen elektrisch neutral ist.) Wir werden uns im Laufe dieses Abschnitts in die Lage versetzen, diesen häufig auch als 4. Aggregatzustand bezeichneten neuen Zustand von Materie präziser zu fassen. Insbesondere werden wir quantitative Bedingungen angeben, die erfüllt sein müssen, damit wir bereit sind, ein auf ein bestimmtes Volumen eingeschränktes Kollektiv von Teilchen als *Plasma* zu bezeichnen.

(XXX: Der weitere, eigentliche Text des Abschnitts *Plasmen* ist noch nicht verfügbar.)

(XXX: Der weitere Text des Kapitels *Elektrochemie* ist noch nicht verfügbar.)

8.4 Statistische Thermodynamik (*)

In dem bisher dargestellten Zugang zur Thermodynamik habe ich für ein tiefer gehendes Verständnis der dynamischen Größe Entropie dem Leser keinerlei Hilfestellung gegeben und mich auf den Hinweis beschränkt, dass die Situation bei der Einführung anderer dynamischer Größen, z.B. des (mechanischen) Impulses auch nicht anders gewesen ist. Die nun folgende statistische Thermodynamik wird dieses Dilemma für die Entropie beheben und eine logisch konsistente statistische Definition dieser Größe liefern. Wissenschaftshistorisch betrachtet stand diese Sichtweise sogar am Anfang. Ludwig Boltzmann (* 1844 in Wien; † 1906 in Duino/Triest) führte 1866 die Entropie als Maß für die Anzahl der gemischten sog. Mikrozustände des Systems ein ([10]). Die Deutung dieser Mikrozustände konnte allerdings noch nicht quantenmechanisch erfolgen, sondern bliebt zwangsläufig im Rahmen der aktuellen, also klassischen Mechanik. Dadurch entstand das Problem des Abzählens von i.a. unendlich vielen, oft sogar überabzählbar vielen dieser Mikrozustände. Die damit verbundenen Konvergenzprobleme haben den Physikern des ausgehenden 19. Jahrhunderts lange Zeit großes Kopfzerbrechen bereitet. Diese fundamentale Problematik wurde durch die Quantenmechanik im Grundsatz behoben, sie kann heute höchstens noch in einem konkreten Fall im Zuge des an dieser Stelle gewählten Näherungsverfahrens wieder in Erscheinung treten.

Von besonderer Bedeutung für die statistische Thermodynamik ist die Behandlung von sog. *Vielteilchensystemen*. Der in den meisten Lehrbüchern (s. z.B.

[11]) beschrittene Weg besteht darin, zunächst von den Zuständen **eines** Teilchens zu sprechen und danach von den sog. Ensemble-Mittelwerten eines N-Teilchensystems. Diese Ensemble-Mittelwerte entstehen dadurch, dass diese 1-Teilchenzustände in unterschiedlichem Umfang besetzt werden. Ich habe mich für einen anderen Weg entschieden, den ich für logisch einfacher strukturiert und damit letztlich auch leichter durchschaubar halte: Wenn ich von einem Zustand eines physikalischen Systems spreche, meine ich immer einen Zustand, wie er bereits im Abschnitt 3.3.1 definiert worden ist, d.h. eine vollständige Beschreibung des gesamten Systems. Auch bei einem System, das aus N Teilchen aufgebaut ist (oder - präziser formuliert - dass man sich derart aufgebaut vorstellen darf), meine ich mit einem Zustand immer den des gesamten Systems. Wie diese Zustände mit denen zusammenhängen, die ein System annehmen kann, das aus nur einem dieser Teilchen besteht, (bei dem in der Sprechweise der Dynamik die Variable Teilchenzahl den Wert 1 hat,) werden wir dann im Abschnitt 8.4.7 behandeln. Diesen von mir gewählten Zugang zur statistischen Thermodynamik findet der Leser z.B. bei ([12]). Im übrigen empfehle ich als weiterführende Literatur zur modernen statistischen Thermodynamik das Lehrbuch [2].

8.4.1 Mikro- und Makrozustände (*)

Ausgangspunkt unseres Weges in die statistische Thermodynamik ist eine der Grundaus sagen der Quantenmechanik (Heft 7), dass nämlich das Verhalten eines jeden physikalischen Systems eindeutig bestimmt ist durch die Angabe sämtlicher Eigenzustände zu einem geeignet ausgewählten Satz von endlich vielen physikalischen Größen. In diesem Satz von Größen ist in jedem Fall die Energie enthalten. Zu jedem dieser Zustände gehört ein Satz von Eigenwerten dieser Größen, also auch der Energie. Diese Werte sind diskret über einen gewissen Wertebereich (der auch den Wert ∞ einschließen kann) verteilt, d.h. die Anzahl dieser Eigenwerte ist höchstens abzählbar unendlich groß. In der Sprechweise der modernen Mathematik hat die Menge der Eigenwerte höchstens die Mächtigkeit abzählbar unendlich (Abschnitt 3.1.3). Daher ist auch die Anzahl der Zustände eines Systems maximal abzählbar unendlich groß, s. Absatz Mengentheoretische Grundbegriffe (S. 140). Einen bestimmten Zustand kennzeichnen wir auch an dieser Stelle der Formulierung von Dirac folgend (s. Kapitel 7.3) durch die Schreibweise $|n_i\rangle$, wobei n_i einem vollständigen Satz von Quantenzahlen (Abschnitt 7.5) entspricht.

Der Übergang vom mikroskopischen, d.h. quantenmechanischen Blickwinkel, nämlich der

Betrachtung eines konkreten physikalischen Systems,

Definition der geometrischen oder anderen Randbedingungen und

quantenmechanischen Berechnung der Eigenzustände dieses Systems

zur makroskopischen Betrachtungsweise vollzicht sich nun dadurch, dass aus der Gesamtmenge der möglichen Zustände des Systems diejenigen $\{|n_i\rangle\}$ ausgewählt werden, die gewisse makroskopische Bedingungen erfüllen, nämlich dass die Erwartungswerte gewisser makroskopisch messbarer Größen vorgegebene Werte annehmen. Um das Verständnis nicht unnötig durch überzogene Abstraktion und Allgemeinheit der Darstellung zu erschweren, werde ich in diesem Abschnitt - stellvertretend für andere Möglichkeiten - als primäre makroskopische Variablen ausschließlich den Satz (E, V, N) verwenden. Wir fordern also, dass

Diese Bedingungen 8.324 werden dem betrachteten System *von außen* vorgegeben. Zusätzlich können sie auch unmittelbar in die quantenmechanische Berechnung der Zustände eingehen.

Das Grundpostulat der statistischen Thermodynamik besteht nun in folgenden Annahmen:

Axiom 48 Der Übergang vom mikroskopischen zum makroskopischen System hat die folgenden Auswirkungen:

- 1. Es tritt eine zusätzliche Störung des Systems auf in einer Weise, dass die Eigenzustände nicht signifikant verändert werden, ein Übergang von einem Zustand $|n_i\rangle$ in einen anderen $|n_k\rangle$ aber ständig erfolgen kann.
- 2. Das System kann nur diejenigen Zustände $\{|n_i\rangle\}$ annehmen, die die von außen vorgegebenen Bedingungen 8.324 erfüllen. Diese Menge von Zuständen bildet den durch den Variablensatz (E, V, N) gekennzeichneten *Makrozustand* des Systems.Dessen Anzahl an quantenmechanischen Mikro-Zuständen bezeichnen wir mit g(E, V, N).
- 3. Im Gleichgewicht sind alle diese Mikro-Zustände gleich wahrscheinlich. Das bedeutet, dass bei einer (quantenmechanischen) Messung an dem System jeder dieser Zustände mit gleicher Wahrscheinlichkeit detektiert wird.
- 4. Eine *makroskopische* Messung einer physikalischen Größe A ergibt den sog. Ensemble-Mittelwert

$$A(E, V, N) = \frac{1}{g} \cdot \sum_{\{|n_i\rangle\}} \langle n_i | \mathbf{A} | n_i \rangle$$
(8.325)

Nun sind aber die Eigenwerte dieser Operatoren i.a. diskret verteilt, d.h. es existiert streng genommen gar nicht zu jedem beliebigen Wert z.B. von E ein quantenmechanischer Zustand des Systems, auch wenn die Eigenwerte bei einem makroskopischen System sehr eng aufeinander folgen. Um uns aus diesem logischen Dilemma zu befreien, definieren wir die Funktion

$$\Gamma_{E}(E, V, N) = \text{Anzahl der Zustände mit:}$$

$$\langle n_{i} | \mathbf{E} | n_{i} \rangle \leq E ;$$

$$\langle n_{i} | \mathbf{V} | n_{i} \rangle = V ;$$

$$\langle n_{i} | \mathbf{N} | n_{i} \rangle = N$$
(8.326)

Diese Funktion hat die Struktur einer nicht normierten Verteilungsfunktion (s. Absatz Zufallsgrößen auf S. 7.4.10). Sie ist für jeden Wert E wohl definiert, wie auch immer die konkret vorliegende Verteilung der Eigenwerte der Energie strukturiert ist. Ich werde diesen Funktionstyp die Zustands-Verteilungsfunktion für die Energie nennen. Analoge Begriffsbildungen sind für jede andere extensive Größe auch möglich. Die Anzahl der Zustände, deren Energie in einem Bereich $(E_1, E_2]$ der Energie liegt, beträgt dann

$$g(E_1, E_2) = \Gamma_E(E_2, V, N) - \Gamma_E(E_1, V, N)$$
(8.327)

Wenn wir überdies den erweiterten Funktionsbegriff verwenden, den wir im Absatz Lebegue-Integral (S. 689) kennengelernt haben, dann existiert zu der Zustands-Verteilungsfunktion $\Gamma_E(E, V, N)$ auch die zugehörige Zustandsdichte

$$\gamma_E(E, V, N) \tag{8.328}$$

Diese hat an jeder Stelle E_i , für die es Eigenzustände des Systems gibt, einen δ -Funktionsanteil, dessen Gewicht gleich der Anzahl der Eigenzustände zu dieser Energie ist. Es gilt also

$$g(E_1, E_2) = \int_{E_1}^{E_2} \gamma_E(E', V, N) \cdot dE'$$
(8.329)

Mit Hilfe dieser Werkzeuge wollen wir nun die durch die Bedingung 8.324 definierte Vorgabe makroskopischer Größen X jeweils um eine endliche Schwankungsbreite δX *aufweichen*. D.h. wir berücksichtigen alle Zustände, deren Energie E' sich von der vorgegebenen (mittleren) Energie E um nicht mehr als *etwa* δX unterscheidet. Und zwar bewerten wir die näher am Zentrum dieses Schwankungsbereichs liegenden Zustände stärker als die weiter abliegenden Zustände, indem wir als Gewichtsfunktion die Gauss-Funktion verwenden,

$$g(E, \delta E) = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \pi} \cdot \delta E} \int_{0}^{\infty} \gamma_{E}(E', V, N) \cdot e^{-\frac{(E'-E)^{2}}{2 \cdot (\delta E)^{2}}} \cdot dE'$$
(8.330)

Diese Größe ist für alle Wert von E wohldefiniert. Wir wollen nun voraussetzen, dass die Schwankungsbreite δE einerseits groß ist gegen den mittleren Abstand zweier Energie-Eigenwerte des Systems,

$$\delta E \gg E_{i+1} - E_i \tag{8.331}$$

andererseits aber klein ist gegen die Energiedifferenz ΔE , über die sich die Funktion $g(E_i, V, N)$ signifikant verändert,

$$\delta E \ll \Delta E : g(E + \Delta E, V, N) \neq g(E, V, N)$$
(8.332)

Dann nämlich lässt sich die Funktion $g(E, \delta E)$ in der Form

$$g(E,\delta E) \cong g(E) \cdot \delta E \tag{8.333}$$

darstellen, wobei g(E) nicht mehr von δE abhängt. Der Beweis dieser Aussage ist Gegenstand der Aufgabe 12. Der Einfachheit halber werde ich daher die eigentlich zu verwendende Funktion $g(E, \delta E)$ abgekürzt als g(E, V, N) schreiben, ohne die Größen $(\delta E, \delta V, \delta N)$ explizit mit aufzuführen. Gemeint ist aber in jedem Fall der durch die Gl. 8.330 definierte Ausdruck.

Auf Grund dieses Konstruktes ist die Funktion g(E, V, N) nicht nur in jedem Fall wohl definiert, sondern sogar differenzierbar. Die soeben geschilderte Prozedur der Befreiung aus dem Problem der diskret verteilten Eigenwerte durch Berücksichtigung der in einem makroskopischen System immer vorhandenen endlichen Fluktuationen wird allgemein als die Bildung des *thermodynamischen Limes* bezeichnet, s. hierzu auch Aufgabe 12. Eine logisch stringente Theorie der Größen ($\delta E, \delta V, \delta N$), nämlich die Theorie der *Fluktuationen*, ist Gegenstand des Abschnitts 8.4.9.

Die nun folgenden Abschnitte sind in ihrer Formulierung den entsprechenden Abschnitten im Kapitel 8.1 sehr ähnlich. Die theoretische Ausgangsbasis ist dennoch eine ganz andere, so dass ich es für angebracht gehalten habe, den Aufbau der Begriffe Austausch-Gleichgewicht, Reservoir und Legendre-Transformation auch an dieser Stelle Schritt für Schritt vorzutragen.

8.4.2 Thermischer Kontakt / Gleichgewicht / Entropie (*)

Wir betrachten nun 2 Systeme (1) und (2), die in einer Weise miteinander gekoppelt sind, die die Eigenzustände $\left\{ \left| n_i^{(1)} \right\rangle \right\}$ und $\left\{ \left| n_i^{(2)} \right\rangle \right\}$ nicht signifikant verändert, die aber den Energietransfer von einem System auf das andere zulässt, wobei die Gesamtenergie erhalten bleibt,

$$dE^{(1)} \neq 0 ; dE^{(1)} + dE^{(2)} = 0$$

$$\Rightarrow E^{(2)} = E - E^{(1)}$$
(8.334)

Die Größen $V^{(i)}$ und $N^{(i)}$ der beiden Systeme bleiben dagegen unverändert,

$$dV^{(1)} = dV^{(2)} = 0 (8.335)$$

$$dN^{(1)} = dN^{(2)} = 0 (8.336)$$

Unter diesen Bedingungen beträgt die Anzahl g der Zustände des Gesamtsystems, die zu den makroskopischen Werten (E, V, N) gehört,

$$g(E, V^{(1)}, V^{(2)}, N^{(1)}, N^{(2)}) = g^{(1)}(E^{(1)}, V^{(1)}, N^{(1)}) \cdot g^{(2)}(E - E^{(1)}, V^{(2)}, N^{(2)}) \quad (8.337)$$

Wir bestimmen nun diejenige Aufteilung der Gesamtenergie E auf die Systeme (1) und (2), die zum Maximum dieser Funktion $g(E, V^{(1)}, V^{(2)}, N^{(1)}, N^{(2)})$ gehört. Es muss gelten

$$\frac{dg(E^{(1)})}{dE^{(1)}} = 0 \tag{8.338}$$

$$\frac{\partial g^{(1)}(E,V,N)}{\partial E} \cdot g^{(2)}(E-E^{(1)},V^{(2)},N^{(2)}) - \frac{\partial g^{(2)}(E,V,N)}{\partial E} \cdot g^{(1)}(E^{(1)},V^{(1)},N^{(1)}) = 0$$

$$\frac{1}{g^{(1)}} \cdot \frac{\partial g^{(1)}(E, V, N)}{\partial E} = \frac{1}{g^{(2)}} \cdot \frac{\partial g^{(2)}(E, V, N)}{\partial E}$$
$$\frac{\partial \log(g^{(1)}(E, V, N))}{\partial E} = \frac{\partial \log(g^{(2)}(E, V, N))}{\partial E}$$
(8.339)

Ich habe in dieser Formulierung zur Verbesserung der Lesbarkeit eine nahe liegende abgekürzte Schreibweise benutzt, die ich zur Vermeidung von Missverständnissen dennoch kurz erläutere: Mit dem Ausdruck

$$\frac{\partial g^{(1)}(E,V,N)}{\partial E} \tag{8.340}$$

z.B. ist die partielle Ableitung der Funktion $g^{(1)}(E, V, N)$ nach E gemeint, gebildet an der Stelle

$$E = E^{(1)}; V = V^{(1)}; N = N^{(1)}$$
 (8.341)

Entsprechend steht der Ausdruck

$$\frac{\partial g^{(2)}(E,V,N)}{\partial E} \tag{8.342}$$

für die partielle Ableitung der Funktion $g^{(2)}(E, V, N)$ nach E, gebildet an der Stelle

$$E = E^{(2)} = E - E^{(1)}; V = V^{(2)}; N = N^{(2)}$$
 (8.343)

Die uns erstmals in der Gl. 8.339 begegnende Größe $\log(g)$ bezeichnen wir als die (statistische) *Entropie* σ des Systems und ihre Ableitung nach der Energie als den Kehrwert der (statistischen) *Temperatur* τ ,

$$\sigma = \log(g(E, V, N)) \tag{8.344}$$

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\partial \sigma(E, V, N)}{\partial E} \Rightarrow \tau = \frac{\partial E(\sigma, V, N)}{\partial \sigma}$$
(8.345)

Mit diesen Begriffsbildungen lautet die Gleichgewichtsbedingung 8.339

$$\frac{\partial \sigma^{(1)}(E,V,N)}{\partial E} = \frac{1}{\tau^{(1)}} = \frac{\partial \sigma^{(2)}(E,V,N)}{\partial E} = \frac{1}{\tau^{(2)}}$$
(8.346)

Bei der Kopplung zweier physikalischer Systeme in einer Weise, dass die Energie frei ausgetauscht werden kann, aber keine weitere extensive Variable, wird also das Maximum an (elementaren) Zuständen, eben das Maximum an Entropie genau dann erreicht, wenn beide Systeme dieselbe (statistische) Temperatur angenommen haben. Diese Art der Kopplung nennen wir *thermischen Kontakt*, und die Aussage, dass hierbei der Gleichgewichtszustand mit dem Zustand maximaler Entropie identisch ist, sagt nichts anderes aus, als dass das System von alleine den *wahrscheinlichsten* makroskopischen Zustand annimmt, d.h. den makroskopischen Zustand, der sich durch eine maximale Anzahl von Mikrozuständen realisieren lässt.

Dies ist die statistische Deutung des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik (Abschnitt 8.1.4).

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

Zur vollständigen Identifizierung der statistischen Entropiedefinition mit der phänomenologischen Begriffsbildung (Abschnitt 8.1.1) fehlt noch eine kleine Dimensionsbetrachtung. In der phänomenologischen Begriffsbildung erhielt die Temperatur eine eigene, von allen übrigen Einheiten **unabhängige** Einheit, so dass wegen der Relation

$$dE = T \cdot dS \tag{8.347}$$

die Entropie automatisch zu einer abgeleiteten physikalischen Größe der Dimension $\frac{Energie}{Temperatur}$ wurde. In der statistischen Formulierung ist die Entropie σ als Logarithmus einer Größe oder genauer des Verhältnisses zweier dimensionsgleicher Größen (vgl. Abschnitt 2.1) dimensionslos. Demzufolge erhält die Temperatur τ die Dimension *Energie*. Einige Lehrbücher verfolgen auch konsequent diese Vorgehensweise (z.B. [13]). Dies entspricht allerdings nicht den aktuellen internationalen Vereinbarungen ([14]) und führt im täglichen Umgang mit thermischen Größen auch schnell zu Rechenfehlern. Denn es sind nun die Möglichkeiten der Plausibilitätsprüfung durch Dimensionsbetrachtungen (s. Abschnitt 2.7.1) bei allen thermischen Fragestellungen deutlich eingeschränkt. Ich werde daher außerhalb des Kapitels 8 (Statistische Thermodynamik) ausschließlich die Größen S und T verwenden. Der Zusammenhang zwischen den Wertepaaren ($\sigma; \tau$) und (S; T) ergibt sich durch geeignete Multiplikation bzw. Division mit einer universellen Konstanten der Dimension $\frac{Energie}{Temperatur}$, der Boltzmann-Konstanten κ ,

$$S = \kappa \cdot \sigma \; ; \; T = \frac{\tau}{\kappa} \tag{8.348}$$

$$\Rightarrow \quad dE = T \cdot dS = \tau \cdot d\sigma \tag{8.349}$$

Ich kennzeichne die Boltzmann-Konstante mit dem griechischen Buchstaben κ und nicht, wie die meisten Lehrbücher, mit dem lateinischen Buchstaben k. Hierdurch wird eine Verwechslung mit der Wellenzahl k vermieden, was uns insbesondere an einigen Stellen der Thermodynamik helfen wird, in der beide Größen oft nebeneinander auftreten, s. z.B. in den Kapiteln 9.2 und 9.3.

Den Zugang zur quantitativen Bestimmung der Boltzmann-Konstanten finden wir, wenn wir Systeme betrachten, die die Teilchenzahl N als Variable enthalten und sich als *Phasen* verhalten (s. Abschnitt 8.1.13). Dann können wir die auf die Teilchenzahl bezogenen Dichten

$$\frac{E}{N} = \hat{e} \tag{8.350}$$

etc. definieren und die Abhängigkeit der übrigen extensiven Größen von dieser Variablen Teilchenzahl N reduziert sich auf eine einfache Proportionalität,

$$E = \hat{e} \cdot N \tag{8.351}$$

etc. . Wenn wir nun bei dem Konzept bleiben, dass die statistisch-thermodynamische Größe $\hat{\sigma}$ als Logarithmus 2-er dimensionsgleicher Größen dimensionslos sein muss, erhält die Boltzmann-Konstante die Dimension (s. Gl. 8.348)

$$\dim(\kappa) = \frac{Entropie}{Teilchen} = \frac{Energie}{Temperatur \cdot Teilchen}$$
(8.352)

Wie wir im Abschnitt 8.4.7 sehen werden , ist diese universelle Konstante κ mit der bereits im Abschnitt 8.1.10 eingeführten allgemeinen Gaskonstanten identisch.

8.4.3 Der Nullpunkt der Entropie (*)

Die (statistische) Entropie ist also definiert als Logarithmus des Quotienten aus den Anzahlwerten zweier Gesamtheiten von (quantenmechanischen) Zuständen. Diese Formulierung enthält noch 2 freie Parameter:

1. Die Zahlenbasis bei der Logarithmus-Bildung entsprechend der Transformation

$$\sigma \to \alpha \cdot \sigma \tag{8.353}$$

2. Die Bezugsgröße bei der Verhältnisbildung

$$\sigma = \log \frac{g}{g_0} \tag{8.354}$$

entsprechend der Transformation

$$\sigma \to \sigma + \sigma_0 \tag{8.355}$$

926

Statistische Thermodynamik (*)

Der in der Gl. 8.353 erscheinende freie Parameter ist physikalisch irrelevant, er wird durch die Wahl der Maßeinheit für die Entropie erfasst. Der freie Parameter der Gl. 8.354 dagegen ist sehr wohl physikalisch relevant. Denn wegen der Homogenität der Gibbs-Funktionen, z.B. formuliert als

$$E = T \cdot S - p \cdot V + \mu \cdot N \tag{8.356}$$

ist auch der Absolutwert jeder extensiven Variablen, also auch der von $S = \kappa \cdot \sigma$ für jedes konkrete System festgelegt. Für eine frei wählbare additive Konstante ist also kein Raum. Vielmehr lässt sich aus der Homogenitätsforderung an S unmittelbar herleiten, dass als Bezugsgröße der Wert 1 Zustand verwendet werden muss, s. Aufgabe 13. Daraus folgt dann unmittelbar, dass σ positiv definit ist,

$$\sigma \ge 0 \tag{8.357}$$

und den Wert $\sigma = 0$ in genau dem Fall erreicht, bei dem es für das (gesamte makroskopische !) System überhaupt nur noch genau einen quantenmechanischen Zustand gibt, der die vorgegebenen Werte (E, V, N) erfüllt. Wenn also der quantenmechanische Grundzustand des Gesamtsystems nicht entartet ist, erreicht die Entropie unter diesen Bedingungen den Wert 0. Wie man sich durch - allerdings alles andere als einfache – maßtheoretische Überlegungen klar machen kann, kann dieser Grundzustand nur bei der Temperatur $\tau = 0$ erreicht werden. Diese Aussage in der Formulierung

$$S(T = 0, V, N) = 0$$
 \forall Systeme mit nicht entartetem Grundzustand (8.358)

bezeichnet man als den 3. Hauptsatz der Thermodynamik oder als das nach Walther Hermann Nernst (* 1862 in Briesen/(damals) Westpreußen; † 1943 auf Gut Ober-Zibelle/Sachsen) benannte Nernstsche Wärmetheorem.

Es sei noch angemerkt, dass die Einschränkung auf den Fall des nicht-entarteten Grundzustands letztlich ohne reale Relevanz ist. Da nämlich i.a. jede beliebig kleine Störung eines entarteten Systems dessen Entartung aufhebt (s. Abschnitt7.12.2), ist also bei ausreichend tiefen Temperaturen jedes reale physikalische System nicht entartet und erfüllt damit den 3. Hauptsatz.

8.4.4 Weitere Austauschprozesse (*)

Wir betrachten nun Situationen, in denen 2 Systeme (1) und (2) in einer Weise miteinander gekoppelt sind, dass zusammen mit der Energie auch noch andere extensive Variablen ausgetauscht werden können. Die Kopplung soll wieder die Eigenzustände selbst, also $\{|n_i\rangle^{(1)}\}$ und $\{|n_i\rangle^{(2)}\}$ nicht verändern. Als erstes untersuchen wir den Volumenaustausch,

$$dE^{(1)} \neq 0 \; ; \; dE^{(1)} + dE^{(2)} = 0 \qquad \Rightarrow E^{(2)} = E - E^{(1)} \tag{8.359}$$

$$dN^{(1)} = dN^{(2)} = 0$$

$$dV^{(1)} \neq 0 \; ; \; dV^{(1)} + dV^{(2)} = 0 \quad \Rightarrow \qquad (8.360)$$
$$V^{(2)} = V - V^{(1)}$$

und berechnen wieder die Anzahl g der Zustände des Gesamtsystems, die zu den Variablen $(E, V, N^{(1)}, N^{(2)})$ gehören,

$$g(E, V, N^{(1)}, N^{(2)}) = g^{(1)}(E^{(1)}, V^{(1)}, N^{(1)}) \cdot g^{(2)}(E - E^{(2)}, V - V^{(1)}, N^{(2)})$$
(8.361)

Diese Funktion wird maximal bzgl. $V^{(1)}$, wenn

$$\frac{dg(E, V^{(1)}, N)}{dV^{(1)}} = \frac{\partial g^{(1)}(E, V, N)}{\partial V} \cdot g^{(2)}(E^{(2)}, V - V^{(1)}, N^{(2)}) -g^{(1)}(E^{(1)}, V^{(1)}, N^{(1)}) \cdot \frac{\partial g^{(2)}(E, V, N)}{\partial V} = 0$$
(8.362)

Dann gilt

$$\frac{1}{g^{(1)}} \cdot \frac{\partial g^{(1)}(E, V, N)}{\partial V} = \frac{1}{g^{(2)}} \cdot \frac{\partial g^{(2)}(E, V, N)}{\partial V} \Rightarrow$$

$$\frac{\partial \log(g^{(1)}(E, V, N))}{\partial V} = \frac{\partial \log(g^{(1)}(E, V, N))}{\partial V} \Rightarrow$$

$$\frac{\partial \sigma^{(1)}(E, V, N)}{\partial V} = \frac{\partial \sigma^{(2)}(E, V, N)}{\partial V} \tag{8.363}$$

Zur Bedeutung der erneut benutzten abgekürzten Schreibweise für die partiellen Ableitungen s. Abschnitt 8.4.2. Diese (intensive) Größe, die sich bei freiem Volumenaustausch zwischen den beiden Systemen auf denselben Wert einstellt, bezeichnen wir (natürlich in Anlehnung an die in der phänomenologischen Thermodynamik gewonnenen Erkenntnisse) mit

$$\frac{p}{\tau} = \frac{\partial \sigma(E, V, N)}{\partial V}$$
(8.364)

und identifizieren p als den Druck des Systems . Da bei dem betrachteten Austauschprozess nicht nur das Volumen, sondern auch die Energie frei austauschen kann, gilt zusätzlich die bereits im Abschnitt 8.4.2 hergeleitete Gleichgewichtsbedingung 8.346. Das folgt unmittelbar aus den Gesetzen der Differenzialrechnung mehrerer unabhängiger Variablen. Also gilt im Gleichgewicht

$$\tau^{(1)} = \tau^{(2)} ; \ p^{(1)} = p^{(2)}$$
(8.365)

In völlig analoger Weise ergibt sich für den freien Teilchenaustausch zwischen 2 Systemen - wieder bei gleichzeitigem freien Energieaustausch - die Gleichgewichtsbedingung

$$\frac{\partial \sigma^{(1)}(E,V,N)}{\partial N} = \frac{\partial \sigma^{(2)}(E,V,N)}{\partial N}$$
(8.366)

928

Statistische Thermodynamik (*)

Diese Größe bezeichnen wir mit

$$-\frac{\mu}{\tau} = \frac{\partial \sigma(E, V, N)}{\partial N}$$
(8.367)

Insgesamt gilt also jetzt

$$\tau^{(1)} = \tau^{(2)} ; \ \mu^{(1)} = \mu^{(2)}$$
(8.368)

 μ identifizieren wir als das chemische Potenzial des Systems. Solange diese Größe positiv ist, nimmt also die Entropie eines Systems ab, wenn man - bei konstanten Werten von E und V (!) - dessen Teilchenzahl erhöht^{||}.

Die Gl. 8.366 gilt natürlich nur, wenn der Austausch von Teilchen derselben Sorte betrachtet wird, genauer formuliert von Teilchen, die physikalisch ununterscheidbar sind. Anderenfalls müssen die Teilchen, z.B. Sauerstoff- und Stickstoffmoleküle in einem Gasraum, getrennt behandelt werden. Die Entropie ist dann eine Funktion beider Teilchensorten,

$$\sigma = \sigma(E, V, N_a, N_b) \tag{8.369}$$

und entsprechend gibt es jetzt 2 separate Gleichgewichtsbedingungen für den Fall des freien Austausches der a-Teilchen und der b-Teilchen,

$$-\frac{\mu_{a}^{(1)}}{\tau^{(1)}} = \frac{\partial \sigma^{(1)}(E, V, N_{a}, N_{b})}{\partial N_{a}}$$
$$= \frac{\partial \sigma^{(2)}(E, V, N_{a}, N_{b})}{\partial N_{a}} = -\frac{\mu_{a}^{(2)}}{\tau^{(2)}}$$
(8.370)

$$-\frac{\mu_b^{(1)}}{\tau^{(1)}} = \frac{\partial \sigma^{(1)}(E, V, N_a, N_b)}{\partial N_b} = \frac{\partial \sigma^{(2)}(E, V, N_a, N_b)}{\partial N_b^{(2)}} = -\frac{\mu_b^{(2)}}{\tau^{(2)}}$$
(8.371)

8.4.5 Entropie-Reservoire / Boltzmannfaktor / Zustandssumme (*)

Als nächstes betrachten wir die Kopplung eines physikalischen Systems mit einem besonderen Typ von System, den wir (wieder) als *Reservoir* bezeichnen werden. Auch dieser Typ von System besitzt eine Funktion

$$\sigma_R = \sigma_R(E, V, N) = \log(g_R(E, V, N)) \tag{8.372}$$

^{\parallel}Konkret lässt sich dieser Prozess z.B. wie folgt ausführen: Zunächst erhöht man die Teilchenzahl um 1, muss hierbei aber i.a. dem System auch Energie zuführen. Diesen Energiebetrag erzieht man sodann dem System wieder bei konstantem V und N, also in Form von thermischer Energie.

aber nun mit der Besonderheit, dass die Ableitung nach einer oder mehrerer dieser extensiven Variablen konstant ist. Ein System mit

$$\frac{\partial \sigma_R(E, V, N)}{\partial E} = \frac{1}{\tau_R} = const.$$
(8.373)

bezeichnen wir als *Wärmereservoir*. Unserer im Abschnitt 3.3.12 vereinbarten Terminologie folgend müssten wir es ein *Energieentropie-Reservoir* nennen. Wegen

$$\Delta \sigma_R = \frac{1}{\tau_R} \cdot \Delta E \implies \Delta E = \tau_R \cdot \Delta \sigma_R \tag{8.374}$$

ist es in seiner Funktion mit dem Entropieenergie-Reservoir identisch. Daher ist auch hier die Bezeichnung *Wärmereservoir* zulässig. Ein Gleichgewicht bei der Kopplung mit einem anderen System stellt sich ein, indem diesem die Temperatur des Reservoirs aufgezwungen wird. Da ein Wärmereservoir i.a. Entropie ausschließlich in Form von Wärme austauschen kann, werde ich oft die übrigen Variablen gar nicht explizit mit anführen.

Wir betrachten nun ein System (1) in thermischem Kontakt mit einem Wärmereservoir (R) und stellen als erstes die Frage nach der Anzahl der Zustände des Gesamtsystems, bei denen sich das System (1) in einem bestimmten (quantenmechanischen) Zustand $|i\rangle$ mit der Energie E_i befindet. Es gilt

$$g^{(1+R)}(|i\rangle) = g^{(1)}(|i\rangle) \cdot g^{R}(E^{(R)}) = g^{R}(E_{0} - E_{i})$$
(8.375)

da trivialerweise

$$g^{(1)}(|i\rangle) = 1 \tag{8.376}$$

 E_0 ist die als konstant vorausgesetzte Gesamtenergie des Systems (1+R). Direkt aus der Definitionsgleichung für σ folgt sodann

$$g^{(1+R)}(|i\rangle) = e^{\sigma^{(R)}(E_0 - E_i)}$$
(8.377)

Da aber (R) ein Wärmereservoir ist, dürfen wir die Funktion $\sigma^{(R)}(E)$ in eine Taylor-Reiihe um E_0 entwickeln und nach dem 2. Glied abbrechen,

$$\sigma^{(R)}(E_0 - E_i) \cong \sigma^{(R)}(E_0) - E_i \cdot \frac{d\sigma^{(R)}(E)}{dE} = \sigma^{(R)} - \frac{E_i}{\tau}$$

Daraus folgt

$$g^{(1+R)}(|i\rangle) = e^{\sigma^{(R)}(E_0) - \frac{E_i}{\tau}} = e^{\sigma^{(R)}(E_0)} \cdot e^{-\frac{E_i}{\tau}}$$
(8.378)

Diese Beziehung gilt für jeden Zustand $|i\rangle$ des Systems (1). Sie besagt, dass im thermischen Gleichgewicht mit einem Wärmereservoir jeder Zustand $|i\rangle$ des Systems (1) in einer Anzahl $g^{(1+R)}(|i\rangle)$ von Zuständen des Gesamtsystems enthalten ist. Daher berechnet sich der makroskopische Mittelwert einer beliebigen physikalischen Größe A unter Anwendung der Gl. 8.327 als

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_{\{i\}} \langle i | \mathbf{A} | i \rangle \cdot e^{-\frac{E_i}{\tau}}}{\sum_{\{i\}} e^{-\frac{E_i}{\tau}}}$$
(8.379)

Die Summation erfolgt jetzt über sämtliche Zustände *i* des Systems (1). Die Energien dieser Zustände sind i.a. eine Funktion von V und N. Der bei der Summenbildung konstante Faktor $e^{\sigma^{(R)}(E,V,N)}$ kürzt sich hierbei heraus. Die Größe

$$Z^{(N)} = \sum_{\{i\}} e^{-\frac{E_i(V,N)}{\tau}}$$
(8.380)

bezeichnet man als die Zustandssumme des Systems (1). Sie ist eine makroskopische Größe des Systems und eine Funktion

$$Z^{(N)} = Z^{(N)}(\tau, V, N)$$
(8.381)

Ich benutze an dieser Stelle die Schreibweise $Z^{(N)}$, also die Indizierung mit der Größe N, um diese Zustandssumme von der sog. großkanonischen Zustandssumme $Z^{(\mu)}$ zu unterscheiden, die wir im nächsten Abschnitt kennenlernen werden. Die Größe $e^{-\frac{E_i}{\tau}}$ wird in der Literatur üblicherweise als Boltzmann-Faktor bezeichnet.

Mir ist es wichtig, noch einmal herauszustellen, dass dieser Faktor und seine Verwendung bei der Berechnung der Zustandssumme eine Eigenschaft des Gesamtsystems ist, das sich aus dem System (1) und dem Wärmereservoir R zusammensetzt. Erst das Wärmereservoir sorgt dafür, dass die verschiedenen Zustände des Systems (1) je nach ihrer Energie unterschiedlich stark zum makroskopisch messbaren Wert einer jeden Größe beitragen. Sobald wir uns nun auf Systeme beschränken, die eine Phase bilden (s. Abschnitt 8.1.13), dann ist diese Einschränkung auf Gesamtsysteme der Struktur System (1) + Wärmereservoir R weniger relevant als man vielleicht denken könnte: Betrachtet man nämlich einen ausreichend kleinen (inneren) Teil des makroskopischen Systems als System (1), dann steht dieses mit dem restlichen Teil des makroskopischen Systems i.a. in freiem Austausch bzgl. aller extensiven Variablen, wobei sich der Zustand des letzteren wegen der unterschiedlichen Größenverhältnisse bei diesen Austauschprozessen nur unwesentlich verändert. Das makroskopische System selbst wirkt also bereits als Reservoir bzgl. des herausgegriffenen Teilsystems. Entsprechend gelten alle hergeleiteten Beziehungen bereits für das makroskopische System alleine.

Wie wir nun sehen werden, enthält die Zustandssumme $Z^{(N)}(\tau, V, N)$ bereits alle für das makroskopische Verhalten des Systems relevanten Informationen. Denn mit ihrer Hilfe lässt sich die zu den Variablen (τ, V, N) gehörende Gibbs-Funktion $F(\tau, V, N)$, die freie Energie des Systems berechnen: Wir summieren zunächst die Gl. 8.378 über alle Zustände des Systems (1),

$$\sum_{\{i\}} g^{(1+R)}(|i\rangle) = e^{\sigma^{(R)}(E_0)} \cdot \sum_{\{i\}} e^{-\frac{E_i}{\tau}} = e^{\sigma^{(R)}(E_0)} \cdot Z(\tau, V, N)$$
(8.382)

Dieser Ausdruck ist offenbar gleich der Anzahl der Zustände des Gesamtsystems nach Einstellung des thermischen Gleichgewichts. In diesem Zustand beträgt die Energie des Reservoirs aber nicht E_0 sondern

$$E^{(R)} = E_0 - E^{(1)} \tag{8.383}$$

Die Entropie des Reservoirs beträgt daher

$$\sigma^{(R)}(E^{(R)}) = \sigma^{(R)}(E_0) - \frac{E^{(1)}}{\tau}$$
(8.384)

Die Logarithmierung der Gl. 8.382 ergibt also

$$\log \sum_{\{|i\rangle\}} g^{(1+R)}(|i\rangle) = \sigma^{(R)}(E_0) + \log Z(\tau, V, N) = \sigma^{(R)}(E_0) - \frac{E^{(1)}}{\tau} + \sigma^{(1)}(\tau, V, N)$$
(8.385)

Wir schreiben dieses Ergebnis ausschließlich in den Größen des Systems (1) und lassen dabei sogleich den Index (1) weg,

$$\sigma(\tau, V, N) = \log Z(\tau, V, N) + \frac{E}{\tau}$$
(8.386)

Hieraus folgt unmittelbar

$$E - \tau \cdot \sigma = F = -\tau \cdot \log Z(\tau, V, N) \tag{8.387}$$

Auf diese Weise haben wir also ein Werkzeug zur Verfügung, um aus den mikroskopischen Eigenschaften eines physikalischen Systems, spezifiziert durch die Angabe aller seiner quantenmechanischen Zustände und deren Energien, das makroskopische Verhalten dieses Systems zu berechnen, spezifiziert durch die Gibbs-Funktion $F(\tau, V, N)$.

(XXX: Der weitere, noch fehlende Text des Abschnitts Entropie-Reservoire / Boltzmann-Faktor / Zustandssumme ist noch nicht verfügbar.)

8.4.6 Die großkanonische Zustandssumme (*)

Wir koppeln nun das betrachtete System (1) an ein Reservoir an, das nicht nur Entropie in Verbindung mit Energieaustausch, sondern auch in Verbindung mit Teilchenaustausch aufnehmen kann,

$$d\sigma^{(R)} = \frac{1}{\tau} \cdot dE^{(R)} - \frac{\mu}{\tau} \cdot dN^{(R)}$$
(8.388)

932

Es zeige dabei bezüglich beider Austauschprozesse Reservoir-Verhalten,

$$\frac{\partial \sigma^{(R)}(E,V,N)}{\partial E} = \frac{1}{\tau^{(R)}} = const.$$
(8.389)

$$\frac{\partial \sigma^{(R)}(E,V,N)}{\partial N} = -\frac{\mu^{(R)}}{\tau^{(R)}} = const.$$
(8.390)

Das Volumen des Systems (1) wirkt als unabhängige Variable und ist an dem Austauschprozess nicht beteiligt. Analog zu unserer Vorgehensweise im Abschnitt 8.4.5 fragen wir nun nach der Anzahl der Zustände des Gesamtsystems, bei denen sich das System (1) in einem bestimmten quantenmechanischen Zustand $|i\rangle$ befindet. Diese Anzahl beträgt jetzt

$$g^{(1+R)}(E_0 - E^{(1)}, N_0 - N^{(1)})$$
 (8.391)

 E_0 ist die Gesamtenergie, N_0 die Gesamt-Teilchenzahl des Systems (1+R). Diese Anzahl von Zuständen beträgt nun

$$g^{(1+R)}(|i\rangle) = e^{\sigma^{(R)}(E_0 - E_i; N_0 - N_i)}$$
(8.392)

 E_i und N_i sind die Energie und die Teilchenzahl des Systems (1) im Zustand $|i\rangle$. Wegen der Reservoir-Eigenschaft von (R) können wir $\sigma^{(R)}(E; N)$ wieder in eine Taylor-Reihe entwickeln und nach dem 2. Glied abbrechen:

$$\sigma^{(R)}(E_0 - E_i; N_0 - N_i) \cong \sigma^{(R)}(E_0; N_0) - E_i \cdot \frac{\partial \sigma^{(R)}(E; N)}{\partial E} - N_i \cdot \frac{\partial \sigma^{(R)}(E; N)}{\partial N}
= \sigma^{(R)}(E_0; N_0) - \frac{E_i}{\tau} + N_i \cdot \frac{\mu}{\tau} \Rightarrow
g^{(1+R)}(|i\rangle) = e^{\sigma^{(R)}(E_0; N_0) - \frac{E_i}{\tau} + N_i \cdot \frac{\mu}{\tau}} = e^{\sigma^{(R)}(E_0; N_0)} \cdot e^{-\frac{E_i}{\tau}} \cdot e^{\frac{N_i \mu}{\tau}} (8.393)$$

Diese Beziehung gilt für jeden Zustand $|i\rangle$ des Systems (1). Dabei sind in der Gesamtheit aller Zustände $\{|i\rangle\}$ nicht nur beliebige Energien E_i sondern auch beliebige Teilchenzahlen N_i zugelassen. Im thermodynamischen Gleichgewicht mit einem kombinierten Wärme- und Volumenentropie-Reservoir ist demnach jeder Zustand $|i\rangle$ des Systems (1) in einer Anzahl $g^{(1+R)}(|i\rangle)$ von Zuständen des Gesamtsystems enthalten. Daher berechnet sich der makroskopische Mittelwert einer beliebigen physikalischen Größe A unter Anwendung der Gl. 8.327 und unter diesen Austauschbedingungen gemäß

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_{\{|i\rangle\}} \langle i | \mathbf{A} | i \rangle \cdot e^{-\frac{1}{\tau} \cdot (E_i - \mu \cdot N_i)}}{\sum_{\{|i\rangle\}} e^{-\frac{1}{\tau} \cdot (E_i - \mu \cdot N_i)}}$$
(8.394)

Die im Nenner der Gl. 8.394 stehende Größe bezeichnet man als die $gro\beta kanonische Zustandssumme$

$$Z^{(\mu)}(\tau, V, \mu) = \sum_{\{|i\rangle\}} e^{-\frac{1}{\tau} \cdot (E_i - \mu \cdot N_i)}$$
(8.395)

Sie ist eine makroskopische Größe und eine Funktion der von außen vorgegebenen intensiven Variablen τ und μ . Die Summation erfolgt über alle quantenmechanischen Zustände des Systems (1), auch über alle zulässigen Teilchenzahlen N_i . Auch diese Größe legt das makroskopische Verhalten des Systems bereits vollständig fest. Denn aus ihr lässt sich ebenfalls eine Gibbs-Funktion des Systems berechnen. Auf dem Wege dahin berechnen wir wieder zunächst die Entropie des Gesamtsystems. Diese ergibt sich aus der Summierung der Gl. 8.393 über alle Zustände des Systems (1),

$$\sigma^{(1+R)}(E_0; N_0) = \log \sum_{\{|i\rangle\}} e^{\sigma^{(R)}(E_0; N_0)} \cdot e^{-\frac{E_i}{\tau}} \cdot e^{\frac{N_i \mu}{\tau}}$$
(8.396)
$$= \sigma^{(R)}(E_0; N_0) + Z^{(\mu)}$$

Wegen der Additivität der Entropie muss aber andererseits gelten

$$\sigma^{(1+R)}(E_0; N_0) = \sigma^{(1)}(E^{(1)}; N^{(1)}) + \sigma^{(R)}(E_0 - E^{(1)}; N_0 - N^{(1)})$$
(8.397)

Also folgt

$$\sigma^{(R)}(E_0; N_0) + Z^{(\mu)}(\tau, V, N) = \sigma^{(1)}(E^{(1)}; N^{(1)}) + \sigma^{(R)}(E_0; N_0) - \frac{E^{(1)}}{\tau} + N^{(1)} \cdot \frac{\mu}{\tau} \quad (8.398)$$

Wir schreiben dieses Ergebnis ausschließlich in den Größen des Systems (1) und lassen dabei wieder den Index (1) weg,

$$\sigma(\tau, V, \mu) = Z^{(\mu)}(\tau, V, \mu) + \frac{E}{\tau} - N \cdot \frac{\mu}{\tau}$$
(8.399)

Daraus folgt unmittelbar

$$E - \tau \cdot \sigma - \mu \cdot N = K(\tau, V, \mu) = -\tau \cdot \log Z^{(\mu)}(\tau, V, \mu)$$
(8.400)

Der Weg über diese von mir als *Gibbs-Potenzial* bezeichnete Gibbs-Funktion hat häufig einen rechentechnischen Vorteil, da bei der Bildung der Zustandssumme über alle (zulässigen) Teilchenzahlen summiert wird. Eine derartige Berechnung ist meist einfacher auszuführen als die Berücksichtigung der Bedingung, dass nur diejenigen Zustände berücksichtigt werden dürfen, deren Gesamt-Teilchenzahl mit dem vorgegebenen Wert N übereinstimmt.

8.4.7 Vielteilchen-Systeme aus wechselwirkungsfreien Teilchen (*)

Wir werden uns nun mit der (statistischen) Thermodynamik von Systemen befassen, die aus einer Vielzahl von Teilchen zusammengesetzt sind. D.h. es geht um die Frage, wie die Eigenschaften eines Vielteilchen-Systems aus den Eigenschaften des 1-Teilchen-Systems berechnet werden können. Dabei beschränken wir uns zunächst auf den Fall, dass die Wechselwirkung zwischen diesen Teilchen vernachlässigt werden darf. Ein solches System bezeichnen wir üblicherweise als *ideales Gas* (s. Abschnitt

934

8.1.10). Den quantenmechanischen Aspekt dieser Fragestellung haben wir bereits im Kapitel 7.8 behandelt. Wir verwenden hier unmittelbar das Konzept der 2. Quantisierung und beschreiben einen Vielteilchen-Zustand in der Form der Gl. 7.393

 $|k\rangle = (N_1; N_2; ...)$ N_i : Anzahl der Teilchen im *i*-ten Einteilchenzustand ε_i : Energie des *i*-ten Einteilchenzustands

Die Energie dieses Vielteilchen-Zustands $|k\rangle$ beträgt dann

$$E(|k\rangle) = \sum_{i=1}^{\infty} N_i \cdot \varepsilon_i \tag{8.401}$$

Wie wir in den Abschnitt 8.4.5 und 8.4.6 gelernt haben, genügt zur Berechnung einer Gibbs-Funktion eines thermodynamischen Systems die Berechnung einer Zustandssumme und zwar vorzugsweise der Größe $Z^{(\mu)}(\tau, V, \mu)$ gem. Gl. 8.395, also

$$Z^{(\mu)}(\tau, V, \mu) = \sum_{\{|k\rangle\}} e^{-\frac{\varepsilon_l(V) - \mu \cdot N}{\tau}}$$
(8.402)

 $\{|k\rangle\}$ ist die Menge aller Vielteilchen-Zustände des Gesamtsystems. In der Formulierung der 2. Quantisierung (Gl. 7.393) ist dies eine Untermenge der Menge aller Tupel aus abzählbar unendlich vielen natürlichen positiven Zahlen $N_i \geq 0$,

$$Z^{(\mu)}(\tau, V, \mu) = \sum_{N_1, N_2, \dots} e^{-\frac{(\sum_{i=1}^{\infty} N_i \cdot \varepsilon_i(V)) - \mu \cdot N}{\tau}} = \sum_{N_1, N_2, \dots} e^{-\frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i \cdot (\varepsilon_i - \mu)}{\tau}}$$
$$= \sum_{N_1, N_2, \dots} \prod_{i=1}^{\infty} e^{\frac{N_i \cdot (\mu - \varepsilon_i)}{\tau}}$$
(8.403)

Die Summation über N_1, N_2, \ldots muss jedoch noch so eingeschränkt werden, dass die Bedingungen erfüllt werden, die aus dem quantenmechanischen Prinzip der Ununterscheidbarkeit identischer Teilchen folgen. Es muss unterschieden werden, ob es sich bei den Teilchen um Fermionen oder um Bosonen handelt. Dieses werden wir in den nachfolgenden Absätzen konkret durchführen.

Das makroskopische Volumen geht in die Größe $Z^{(\mu)}(\tau, V, \mu)$ dadurch ein, dass die Anzahl der (quantenmechanisch unterschiedlichen) 1-Teilchen-Zustände sich mit dem Volumen ändert und ebenso deren Energien ε_i . Diese Aussage wird dem Leser besser klar werden, sobald wir einige konkrete Beispiele durchrechnen, s. Abschnitt 8.5.1.

Das ideale Fermi-Gas (*)

Wir führen die weitere Berechnung des Ausdrucks 8.403 zunächst für Fermionen aus. Dann sind für die Besetzungszahlen N_i nur die Werte 0 oder 1 zugelassen. Und da die Besetzungszahlen N_i nicht von einander abhängen, darf in der Gl. 8.403 die Summierung faktorenweise ausgeführt werden und ergibt einfach

$$Z^{(\mu)} = \prod_{\{i\}} (1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{\tau}})$$
(8.404)

Hieraus folgt für das Gibbs-Potenzial $K(\tau, V, \mu)$ eines *idealen Fermi-Gases*

$$K(\tau, V, \mu) = -\tau \cdot \log Z = -\tau \cdot \sum_{\{i\}} \log(1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{\tau}})$$
(8.405)

und die Gesamtanzahl an Teilchen beträgt

$$N(\tau, V, \mu) = -\frac{\partial K(\tau, V, \mu)}{\partial \mu} = \sum_{\{i\}} \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{\tau}} + 1}$$
(8.406)

Die besondere Form der Gl. 8.405 legt nahe, das Vielteilchensystem aufzufassen als die additive Überlagerung von Untersystemen, die jeweils einem der 1-Teilchen-Eigenzustände zugeordnet sind,

$$K_i(\tau, V, \mu) = \tau \cdot \log(1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{\tau}})$$
(8.407)

wobei zwischen diesen Untersystemen freier Entropie- und Teilchenaustausch stattfindet, so dass sie sich im themodynamischen Gleichgewicht alle auf derselben Temperatur τ und auf demselben chemischen Potenzial μ befinden. In diesem Sinne lässt sich dann auch die zum 1-Teilchen-Zustand *i* gehörende Teilchenanzahl angeben,

$$N_i = -\frac{\partial K_i(\tau, V, \mu)}{\partial \mu} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{\tau}} + 1}$$
(8.408)

Diese Funktion $N_i = N_i(\varepsilon - \mu; \tau)$ wird in der Literatur als *Fermi-Statistik* oder auch als *Fermi-Dirac-Statistik* bezeichnet. In der Terminologie der Wahrscheinlichkeitstheorie (Abschnitt 7.4.10) hat diese Funktion in der normierten Form

$$\widehat{n}_{i} = \frac{N_{i}}{N} = \frac{\left(e^{\frac{\varepsilon_{i}-\mu}{\tau}} + 1\right)^{-1}}{\sum_{\{j\}} \left(e^{\frac{\varepsilon_{j}-\mu}{\tau}} + 1\right)^{-1}}$$
(8.409)

dieselbe Struktur wie die Wahrscheinlichkeit $p(a = \varepsilon_i)$ einer diskret verteilten Zufallsgröße a: Sie ist nur für diejenigen Werte $\varepsilon = \varepsilon_i$ definiert, die zu einem Eigenzustand

936
des Systems gehören. Wie im Abschnitt 7.4.10 ausgeführt wurde, besitzt auch diese Zufallsgröße eine für alle Werte ε definierte Verteilungsfunktion^{**}

$$F_N^*(\varepsilon) = p(a \le \varepsilon) = \sum_{\{i:\varepsilon_i \le \varepsilon\}} \widehat{n}_i$$
(8.410)

Diese Funktion weist an jeder Stelle $\varepsilon = \varepsilon_i$ eine kleine Stufe der Höhe \hat{n}_i auf. In der Wahrscheinlichkeitstheorie sind die Verteilungsfunktionen immer auf 1 normiert,

$$\lim_{\varepsilon \to \infty} F_N^*(\varepsilon) = 1 \tag{8.411}$$

In der statistischen Thermodynamik hat es sich dagegen eingebürgert, mit nicht normierten Verteilungsfunktionen zu arbeiten, hier also mit der Größe

$$F_N(\varepsilon) = \text{Anzahl der Teilchen in 1-Teilchen-Zuständen mit } \varepsilon_i \leq \varepsilon \quad (8.412)$$

$$\Rightarrow \lim_{\varepsilon \to \infty} F_N(\varepsilon) = N \quad (8.413)$$

Um das Gibbs-Potenzial des idealen Fermi-Gases zu erhalten, müssen wir noch in Gl. 8.405 die Summation über die 1-Teilchen-Zustände *i* ausführen. Hierzu ordnen wir die Zustände nach der Größe ihrer Energie ε_i und bestimmen die Entartung dieser Energien, d.h. die Anzahl der quantenmechanischen Zustände mit jeweils derselben Energie ε_i . Diese Anzahl nennen wir wieder $g(\varepsilon_i)$. Dann können wir die Verteilungsfunktion der 1-Teilchen-Zustände des Systems definieren:

$$F_g(\varepsilon) =$$
Anzahl der 1-Teilchen-Zustände mit $\varepsilon_i \leq \varepsilon$ (8.414)

Bei nahezu allen realen makroskopischen Systemen ist nun die Anzahl der 1-Teilchen-Zustände derart hoch, dass es zulässig ist, $F_N(\varepsilon)$ durch eine stetige und differenzierbare Funktion zu approximieren. Die Ableitung dieser Funktion

$$f_g(\varepsilon) = \frac{\partial F_g(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \tag{8.415}$$

bezeichnen wir dann als die Zustandsdichte des Systems bzgl. der Energie ε . Ihre konkrete Berechnung erfolgt z.B. dadurch, dass wir die Anzahl der Zustände zu einer bestimmten Energie ε_i durch den mittleren Abstand zu den beiden benachbarten Energien dividieren,

$$f_g(\varepsilon \approx \varepsilon_i) = \frac{2 \cdot g(\varepsilon_i)}{\varepsilon_{i+1} - \varepsilon_i} \tag{8.416}$$

Bei rein mechanischen Teilchen, also bei Objekten, die Energie nur in Form von mechanischer Energie austauschen können, sind die Energien ε_i und ebenso die Zustandsdichte $f_g(\varepsilon)$ durch deren Objektgesetz E = E(P) in Verbindung mit dem Volumen des Gases bereits eindeutig festgelegt, s. Abschnitt 7.9.1.

(XXX: Der weitere, noch fehlende Text des Absatzes *Das ideale Fermi-Gas* ist noch nicht verfügbar.)

^{**}In vielen Lehrbüchern wird - etwas irreführend - die Gl. 8.408 als Verteilungsfunktion der Fermi-Statistik bezeichnet.

Das ideale Bose-Gas (*)

Wir berechnen nun die Zustandssumme $Z^{(\mu)}(\tau, V, \mu)$ für den Fall eines *idealen Bose-Gases*. Dann sind für N_i alle Werte $0 \leq N_i < \infty$ zugelassen. Wir dürfen in der Gl. 8.403 die Summation wieder faktorenweise ausführen und erhalten Faktoren von der Form

$$\sum_{N_i=0}^{\infty} \left(e^{\frac{\mu-\varepsilon_i}{\tau}} \right)^{N_i} \tag{8.417}$$

Jeder dieser Faktoren bildet eine geometrische Reihe und konvergiert gegen den Wert

$$\frac{1}{1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{\tau}}} \tag{8.418}$$

 sofern

$$e^{\frac{\mu-\varepsilon_i}{\tau}} < 1 \Rightarrow \mu < \varepsilon_i \ \forall i \ \Rightarrow \mu < \varepsilon_0$$
 (8.419)

In diesem Fall erhalten wir

$$Z^{(\mu)} = \prod_{\{i\}} \left(\frac{1}{1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{\tau}}} \right) \Rightarrow \tag{8.420}$$

$$K = -\tau \cdot \log \prod_{\{i\}} \left(\frac{1}{1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{\tau}}}\right) = \tau \cdot \sum_{\{i\}} \log(1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{\tau}}) \Rightarrow \quad (8.421)$$

$$N(\tau, V, \mu) = -\frac{\partial K(\tau, V, \mu)}{\partial \mu} = \sum_{\{i\}} \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{\tau}} - 1}$$
(8.422)

Ebenso wie vorher die analoge Gl. 8.405 legt nun die Gl. 8.421 wieder nahe, das Vielteilchensystem als die additive Überlagerung von Untersystemen aufzufassen, die jeweils einem der 1-Teilchen-Eigenzustände zugeordnet sind, mit den Gibbs-Potenzialen

$$K_i(\tau, V, \mu) = \tau \cdot \log(1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{\tau}})$$
(8.423)

Die jedem 1-Teilchen-Zustand zugeordnete Teilchenzahl N_i beträgt nun

$$N_i = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{\tau}} - 1}$$
(8.424)

Diese Funktion hat den Namen Bose-Statistik oder auch Bose-Einstein-Statistik erhalten. Bose formulierte diese Beziehung 1924 für den Fall von Photonen, also für die Thermodynamik der elektromagnetischen Strahlung (s. Abschnitt 8.5). Einstein erweiterte noch in demselben Jahr die Gültigkeit dieser Beziehung auf beliebige Bosonen. Interessanterweise unterscheidet sich die Gl. 8.424 von der für das ideale Fermi-Gas geltenden Gl. 8.408 lediglich in dem Vorzeichen der im Nenner stehenden Konstanten mit dem Wert 1. Bei genügend tiefen Temperaturen ist der Unterschied

938

im physikalischen Verhalten dieser beiden Systemtypen dennoch extrem groß, wie wir in den nachfolgenden Abschnitten sehen werden.

Wenn ein ideales Bose-Gas aus rein mechanischen Teilchen gebildet wird, sind wieder die Energien ε_i und ebenso die Zustandsdichte $f_g(\varepsilon)$ durch deren Objektgesetz E = E(P) in Verbindung mit dem Volumen des Gases bereits eindeutig festgelegt, s. Abschnitt 8.5.1.

(XXX: Der weitere, noch fehlende Text des Absatzes *Das ideale Bose-Gas* ist noch nicht verfügbar.)

Das entartete Fermi-Gas (-/-)

(XXX: Der Text des Absatzes Das entartete Fermi-Gas ist noch nicht verfügbar.)

Das entartete Bose-Gas (-/-)

(XXX: Der Text des Absatzes Das entartete Bose-Gas ist noch nicht verfügbar.)

Die Näherung des klassischen idealen Gases (-/-)

(XXX: Der Text des Absatzes *Die Näherung des klassischen idealen Gases* ist noch nicht verfügbar.)

8.4.8 Statistische Thermodynamik der Phasenübergänge (-)

Bereits im Kapitel 8.1 (*phänomenologische Gleichgewichts-Thermodynamik*) haben wir uns intensiv mit der Tatsache auseinandergesetzt, dass alle Materialien in verschiedenen *Phasen* existieren können, und wir haben die Phänomene behandelt, die im Zuge eines Prozesses auftreten, bei dem das Material von einer dieser Phasen in eine andere übergeht. Obwohl die reale Existenz dieser *Phasenübergänge* für jeden von uns unbestritten ist, eben weil wir ihnen in unserem täglichen Leben unentwegt begegnen, stößt der Versuch, ihre Existenz im Rahmen der Statistischen Thermodynamik zu erklären und ihre Gesetzmäßigkeiten zu berechnen, auf ernsthafte und grundsätzliche Schwierigkeiten. Das Ausmaß dieser Schwierigkeiten wird sicherlich jeden überraschen, der sich erstmals mit dieser Problematik befasst. Ein Indiz für die Höhe der wissenschaftlichen Barriere, die es hier zu überwinden galt, ist der Zeitraum von mindestens 50 Jahren, der zwischen dem Erkennen dieser Problematik (XXX: präzisieren) und der Formulierung des Lösungskonzeptes durch K. Wilson lag. Wie bereits im Kapitel 2.5 erwähnt, erhielt Wilson für diese Leistung 1982 den Nobelpreis für Physik.

Ziel der theoretischen Physik bei dieser Fragestellung war und ist es, für ein bestimmtes ausgewähltes reales Material

1. das real vorliegende physikalische System durch geeignete Vereinfachungen durch ein Modellsystem in einer Weise zu approximieren, dass sich einerseits das grundsätzliche Verhalten des Systems möglichst wenig verändert, andererseits aber die nachfolgend beschriebenen mathematischen Berechnungen zumindest durch geeignete numerische Verfahren durchführbar sind;

- 2. die Struktur der elementaren Anregungen (s. Abschnitt 7.15.1) dieses Modellsystems und deren Energien durch geeignete quantenmechanische Methoden zu berechnen;
- 3. aus diesen quantenmechanischen Ergebnissen durch Einsatz der Methoden der statistischen Thermodynamik z.B. die Gibbs-Funktion $K(T, V, \mu)$ des makroskopischen Systems zu berechnen;
- 4. das auf diese Weise **berechnete** Materialverhalten, z.B. die Funktion $\hat{c}_p = \hat{c}_p(T, p)$ mit dem durch geeignete Messungen bestimmten **realen** Materialverhalten zu vergleichen. Die Aufgabenstellung gilt als gelöst, wenn diese beiden Ergebnisse ausreichend gut übereinstimmen.

Im Zuge dieser Arbeiten zeigte sich, dass bei keinem der bis dahin untersuchten Modellsysteme sich die Gesamtheit der berechneten Zustände in Teilmengen zerlegen ließ, die man zu Recht als die verschiedenen **Phasen** dieses Systems bezeichnen konnte. Insbesondere konnte man keinen Prozess angeben, bei dem das System an einer gewissen Stelle einen Phasenübergang 1. Ordnung durchlief. Eine mögliche Erklärung für diese vergebliche Suche nach den Phasenübergängen innerhalb der quantenstatistisch berechneten Zustandsmannigfaltigkeiten wurde in einer vielleicht zu groben Approximation des realen physikalischen Materialverhaltens gesehen. Daher stellte sich die Frage, ob man vielleicht ein idealisiertes Modellsystem angeben könne, dessen Gibbs-Funktion sich ohne mathematische Näherungsmethoden **exakt** berechnen lässt, und dessen Zustandsraum in zumindest 2 Phasen zerfällt, die durch eine Phasengrenze separiert sind Über die Beiträge dieses heute mit dem Begriff *Ising-Modell* identifizierten Arbeitskonzeptes zum Verständnis der Phasenübergänge werde ich im Absatz S. 940 (*Das Ising-Modell*) berichten.

Die nachfolgenden Absätze werden uns dann Schritt für Schritt an die Antwort auf die eingangs gestellte Frage heranführen.

Das Ising-Modell (-/-)

(XXX: Der Text des Absatzes Das Ising-Modell ist noch nicht verfügbar.)

Die mathematische Struktur der Zustandssumme (-/-)

(XXX: Der Text des Absatzes *Die mathematische Struktur der Zustandssumme* ist noch nicht verfügbar.)

Lösungsansätze (-/-)

(XXX: Der Text des Absatzes Lösungsansätze ist noch nicht verfügbar.)

Die Wilson-Renormalisierung (-/-)

(XXX: Der Text des Absatzes *Die Wilson-Renormalisierung* ist noch nicht verfügbar.) (XXX: Der weitere Text des Abschnitts *Statistische Thermodynamik der Phasenübergänge* ist noch nicht verfügbar.)

8.4.9 Theorie der Fluktuationen (-/-)

(XXX: Der Text des Abschnitts Theorie der Fluktuationen ist noch nicht verfügbar.)

8.5 Thermodynamik der elektromagnetischen Strahlung (-)

Jeder Körper, der sich auf einer endlichen Temperatur befindet, sendet elektromagnetische Strahlung aus. Dieser allgemein geltende experimentelle Befund wird zu einer alltäglichen Erfahrung, sobald die Temperatur dieses Körpers einige $100 \cdot ^{\circ}C$ erreicht. Dann nämlich reicht der mit dieser Strahlung verbundene Energietransfer aus, um andere Körper signifikant zu erwärmen (daher die umgangssprachliche Bezeichnung Wärmestrahlung). Übersteigt die Temperatur des strahlenden Körpers den Wert $1000 \cdot {}^{\circ}C$, so wird auch bereits ein signifikanter sichtbarer Strahlungsanteil $(\lambda < 700 \cdot nm, s.$ Abschnitt 11.14.5) abgestrahlt, und der Körper erscheint uns dunkelrot leuchtend bzw. bei noch höheren Temperaturen hellrot bis weiß. Dieses Phänomen ist, wie wir sehen werden, ausschließlich thermodynamisch bedingt und von den mikroskopischen Eigenschaften des Körpers, der diese Strahlung emittiert, weitgehend unabhängig. Die Frage nach der Ursache dieser Strahlung wurde erstmals ca. 1860 von Kirchhoff gestellt und beschäftigte und beunruhigte danach die Physiker 40 Jahre lang, bis schließlich Planck eine konsistente theoretische Begründung gelang. Davor berechneten die britischen Physiker Baron (seit 1873) John William Strutt Rayleigh (*1847 in Langford Grove/England; † 1919 in Witham) und Sir James Hopwood Jeans (* 1877 in Ormskirk/Lancashire (Engl.); † 1946 in Dorking/Surrey) die spektrale Verteilung dieser Wärmestrahlung mit einem Ansatz der klassischen statistischen Thermodynamik und kamen zu dem Ergebnis

$$\frac{dE}{d\omega} = A \cdot \frac{\kappa \cdot T}{\pi^2 \cdot c_0^3} \cdot \omega^2 \tag{8.425}$$

Diese Formel stimmt für genügend tiefe Frequenzen ω gut und quantitativ mit dem Experiment überein, obwohl sie keinerlei freie Angleichparameter enthält. Für hohe Frequenzen kann sie dagegen nicht richtig sein, da sie für $\omega \to \infty$ divergiert. Dieses Problem bezeichnete man als die UV-Katastrophe. Wilhelm Karl Werner Otto Fritz Franz Wien (* 1864 in Gaffken/Ostpreußen (heute Russland); † 1928 in München) erkannte, dass man die experimentellen Daten für **hohe** Frequenzen durch eine Funktion von der Form

$$\frac{dE}{d\omega} = A \cdot C_1 \cdot \omega^3 \cdot e^{-\frac{\omega}{C_2 \cdot T}}$$
(8.426)

anpassen kann ([17]). Im Jahr 1900 gelang dann Planck eine Interpolation dieser beiden Funktionen, d.h. er konnte eine Funktion angeben, aus der die Gl. 8.425 und 8.426 als jeweilige Grenzwerte für $\omega \ll \omega_{ref.}$ bzw. $\omega \gg \omega_{ref.}$ resultieren. Der Ausdruck für diese Referenzfrequenz

$$\omega_{ref.} = \frac{\kappa \cdot T}{\hbar} \tag{8.427}$$

enthielt mit dem Wert \hbar eine neue Naturkonstante von der Dimension einer Wirkung (= Energie · Zeit) ([18], [19]). Seine theoretische Begründung fand diese Formel durch den Ansatz, dass die Energien der in dem Strahlungs-Hohlraum vorhandenen Oszillatoren nicht kontinuierlich, sondern **diskret** verteilt sind. Damit wurde dieser Ansatz zum entscheidenden Auslöser für die Entwicklung der Quantenmechanik.

Mit Hilfe dieser neuen physikalischen Theorie gelang es dann auch, die in der Gl. 8.427 auftretenden Konstanten C_1 und C_2 konkret zu benennen (s. Abschnitt 8.5.1), nämlich

$$C_1 = \frac{\hbar}{\pi^2 \cdot c_0^3} ; \ C_2 = \frac{\kappa}{\hbar} \tag{8.428}$$

Dieses Beispiel zeigt eindrucksvoll, welche gewaltigen Veränderungen im aktuellen Stand der wissenschaftlichen Erkenntnis auch dadurch bewirkt werden können, dass man ein ungelöstes, aber vermeintlich eher peripheres Problem konsequent und hartnäckig bis zu seiner Lösung verfolgt.

8.5.1 Das Photonengas im thermodynamischen Gleichgewicht (*)

Wie wir im Abschnitt ?? gelernt haben, kann das Vakuum auf Grund der elektromagnetischen Wechselwirkung Oszillationen ausführen. Die Quantenmechanik hat uns gezeigt (Abschnitt 7.9.4), dass diese Oszillationen quantisiert sind mit den Energie-Eigenwerten

$$\varepsilon = \hbar \cdot \omega \tag{8.429}$$

und dass diese Teilchen der elektromagnetischen Wechselwirkung, also die *Photonen*, sowohl Energie wie Impuls transportieren gemäß

$$\varepsilon = c_0 \cdot P = c_0 \cdot \hbar \cdot \frac{2 \cdot \pi}{\lambda} = c_0 \cdot \hbar \cdot k$$

$$c_0 : Vakuumlichtgeschwindigkeit$$
(8.430)

und dass sie Boson-Charakter besitzen, also als Vielteilchensysteme der Bose-Statistik gehorchen. Da die sie erzeugenden Maxwellschen Gleichungen linear in den Feldgrößen \vec{E} und \vec{B} sind, wechselwirken Photonen unterschiedlicher Energie nicht miteinander (s. wieder Abschnitt 7.9.4). Das elektromagnetische Strahlungsfeld ist also ein wichtiges Beispiel eines aus lauter Untersystemen bestehenden Vielteilchensystems, die alle der Bose-Statistik gehorchen. Wir betrachten ein derartiges System in einem (materiefreien) Volumen endlicher Größe V, das aber über die materielle Begrenzung des Volumens derart miteinander wechselwirkt, dass ein freier Entropie- und Teilchenaustausch mit der Bewandung stattfindet und damit auch zwischen den verschiedenen Untersystemen (Abschnitt 8.4.7) des Strahlungsfeldes. Dann haben das Strahlungsfeld und die Bewandung im thermodynamischen Gleichgewicht dieselbe Temperatur T, und das Gibbs-Potenzial des Strahlungsfeldes beträgt

$$K(T, V, \mu) = \kappa \cdot T \cdot \sum_{\{i\}} \log(1 - e^{\frac{\mu - \hbar \cdot \omega_i}{\kappa \cdot T}})$$
(8.431)

Da für die Photonen kein Erhaltungssatz gilt, hat deren chemisches Potenzial den Wert $\mu = 0$. Das Gibbs-Potenzial $K(T, V, \mu)$ reduziert sich daher auf

$$K = \kappa \cdot T \cdot \sum_{\{i\}} \log(1 - e^{\frac{-\hbar \cdot \omega_i}{\kappa \cdot T}})$$
(8.432)

und ist in diesem Fall mit der freien Energie F identisch,

$$F = K + \mu \cdot N = \kappa \cdot T \cdot \sum_{\{i\}} \log(1 - e^{\frac{-\hbar \cdot \omega_i}{\kappa \cdot T}})$$
(8.433)

Im Gegensatz zu den meisten Lehrbüchern werde ich für die weiteren Berechnungen dennoch weiterhin überwiegend die Gibbs-Funktion $K(T, V, \mu)$ verwenden. Denn die betrachteten Prozesse sind ganz überwiegend solche bei konstantem chemischen Potenzial $\mu = 0$ und nicht etwa bei konstanter Teilchenzahl. Um das Verständnis zu erleichtern, wiederhole ich an dieser Stelle noch einmal: In diesen Gl. erfolgt die Summation über **alle** 1-Teilchen-Zustände (und nicht etwa nur über alle dabei auftretenden **unterschiedlichen** Energien ε_i). Als nächstes müssen wir daher die Zustandsdichte dieses Systems bestimmen. Für die Ortskoordinate x lautet die Quantisierungsbedingung für den Impuls des Photons

$$\lambda = \frac{2 \cdot \pi}{k_x} = \frac{X}{n_x} \tag{8.434}$$

X ist dabei die Ausdehnung des Photonengases in dieser Ortskoordinate. Hieraus berechnen wir die k_x -Zustandsdichte des Systems nach der im Absatz S. 936 angegebenen Rechenregel,

$$f_g(k_x) = \frac{X}{2 \cdot \pi} \tag{8.435}$$

Da die Photonen-Impulse zu den 3 Ortskoordinaten unabhängig voneinander sind, gilt für die gemeinsame Zustandsdichte aller 3 Ortskoordinaten (Absatz S. 695)

$$f_g(k_x, k_y, k_z) = f_g(k_x) \cdot f_g(k_y) \cdot f_g(k_z) = \frac{X \cdot Y \cdot Z}{(2 \cdot \pi)^3}$$
(8.436)

Das Produkt $X \cdot Y \cdot Z$ ist aber einfach das vom Photonengas eingenommene Volumen V. Unter der Voraussetzung, dass alle Raumrichtungen gleichberechtigt sind, können wir die Zustandsdichte des Impulsbetrages k bestimmen, indem wir die Integration über die Winkel direkt ausführen. Außerdem müssen wir noch berücksichtigen, dass jedes Photon 2 unabhängige Polarisationsrichtungen haben kann. Wir erhalten dann

$$f_g(k) = 2 \cdot \frac{V}{(2 \cdot \pi)^3} \cdot 4 \cdot \pi \cdot k^2 = \frac{V \cdot k^2}{\pi^2}$$
(8.437)

Die Umrechnung der Zustandsdichte f(k) in die Zustandsdichte $f(\omega)$ ($\omega = c_0 \cdot k$) ergibt gem. Gl. 7.261

$$f(\omega) = f(k) \cdot \frac{\partial k(\omega)}{\partial \omega} = \frac{V \cdot \omega^2}{\pi^2 \cdot c_0^3}$$
(8.438)

Daraus folgt für das Gibbs-Potenzial

$$K = \kappa \cdot T \cdot \int_{\omega=0}^{\infty} \log(1 - e^{\frac{-\hbar \cdot \omega}{\kappa \cdot T}}) \cdot \frac{V \cdot \omega^2}{\pi^2 \cdot c_0^3} \cdot d\omega$$
(8.439)

$$= \frac{V \cdot \kappa^4 \cdot T^4}{\hbar^3 \cdot \pi^2 \cdot c_0^3} \cdot \int_{x=0}^{\infty} x^2 \cdot \log(1 - e^{-x}) \cdot dx$$
 (8.440)

Das in dieser Gl. auftretende bestimmte Integral ist analytisch integrierbar,

$$\int_{x=0}^{\infty} x^2 \cdot \log(1 - e^{-x}) \cdot dx = -\frac{\pi^2}{45} \Rightarrow$$

$$K = -\frac{V \cdot \kappa \cdot T^4}{45 \cdot \hbar^3 \cdot c_0^3} \tag{8.441}$$

Aus dieser Gibbsfunktion $K(T, V, \mu)$ berechnen wir einige weitere uns interessierende Größen:

$$S = -\frac{\partial K(T, V, \mu)}{\partial T} = -\frac{4 \cdot K}{\kappa \cdot T} = \frac{4 \cdot V \cdot \kappa^3 \cdot T^3}{45 \cdot \hbar^3 \cdot c_0^3}$$
(8.442)

$$E = K + \mu \cdot N + \kappa \cdot T \cdot S = -3 \cdot K = \frac{V \cdot \kappa^4 \cdot T^4}{15 \cdot \hbar^3 \cdot c_0^3}$$

$$(8.443)$$

$$p = -\frac{\partial K(T, V, \mu)}{\partial V} = \frac{\kappa^4 \cdot T^4}{45 \cdot \hbar^3 \cdot c_0^3} = \frac{E}{V} = e$$
(8.444)

Diese thermodynamischen Größen sind die eines *Strahlungshohlraums*, also eines ein materiefreies Volumen erfüllenden Strahlungsfeldes, das sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet mit der Wandung, die dieses Volumen begrenzt, und die sich auf der Temperatur T befindet. Der Druck p gem. Gl. 8.444 ist auch bei diesem physikalischen System die mit der Volumenenergie verknüpfte intensive Größe gem. der im Abschnitt 3.3.7 getroffenen Definition. Diesen Druck muss die Wandung des Strahlungshohlraums aufbringen, um eine Expansion des Photonengases zu verhindern. p bezeichnet man oft auch als *Strahlungsdruck*.

In welcher Weise die auf diese Weise im Volumen V eingeschlossene Energie E(T, V) gem. Gl. 8.443 mit dem Energiestrom zusammenhängt, der von der **äußeren** Oberfläche dieses Volumens abgestrahlt wird, ist an dieser Stelle noch völlig offen. Die Antwort auf diese Frage ist Inhalt des nun folgenden Abschnitts.

8.5.2 Strahlungsemission und -absorption (*)

Wir werden nun den Zusammenhang herstellen zwischen der Energie, die das Strahlungsfeld im **Inneren** eines Hohlkörpers besitzt, und dem Energiestrom in Form von elektromagnetischer Strahlung, den dieser Körper von seiner **äußeren** Oberfläche emittiert. Hierzu werden wir zunächst die Strahlung berechnen, die diese Wandung von ihrer **inneren** Oberfläche aussendet. Ein Ensemble von Teilchen der Teilchendichte $n(\vec{r})$, das sich **als ganzes** in einer Weise bewegt, die durch ein Geschwindigkeitsfeld $\vec{v}(\vec{r})$ vorgegeben ist, entspricht einem Teilchenstrom mit der (auf die Fläche bezogenen) Teilchenstromdichte (s. Absatz Dichten und Ströme von skalarer Größen auf S. 180)

$$j_A^{(N)}(\overrightarrow{r}) = n(\overrightarrow{r}) \cdot \overrightarrow{v}(\overrightarrow{r})$$
(8.445)

Mit dem Zusatz als ganzes ist gemeint, dass sich alle Teilchen, die sich am Ort \overrightarrow{r} befinden, mit der gleichen Geschwindigkeit $\overrightarrow{v}(\overrightarrow{r})$ bewegen. Die Teilchen des Strahlungshohlraums haben aber wohl alle eine Geschwindigkeit vom Betrag c_0 , ihre Richtung ist jedoch isotrop über alle möglichen Richtungen verteilt. Wählen wir also die Winkel (ϑ, φ) einer räumlichen Koordinatensystems zur Charakterisierung dieser Richtung, so beträgt die (zusätzlich zur Fläche) auf diese beiden Koordinaten bezogene Teilchenstromdichte

$$\overrightarrow{j_{A,\vartheta,\varphi}^{(N)}}(\overrightarrow{r},\vartheta,\varphi) = \frac{1}{4\cdot\pi} \cdot n(\overrightarrow{r}) \cdot c_0 \cdot \overrightarrow{e}_{\vartheta,\varphi}$$
(8.446)

Die Größe $\overrightarrow{e}_{\vartheta,\varphi}$ ist der in die durch die Koordinaten (ϑ,φ) vorgegebene Richtung zeigende Einheitsvektor. Wie man leicht nachrechnen kann, verschwindet für eine derartige Stromdichteverteilung jedes Integral

$$\int_{\Delta V} \nabla * \overrightarrow{j_{A,\vartheta,\varphi}^{(N)}}(\overrightarrow{r},\vartheta,\varphi) \cdot dV$$
(8.447)

über ein Volumen ΔV , das ganz im Inneren des Hohlraums liegt. Auf Grund des Gaußschen Satzes (Gl. 3.396) verschwindet damit auch der durch die Oberfläche dieses Volumens insgesamt hindurchgehende Teilchenstrom $J^{(N)}$. Anschaulich gesprochen bedeutet dies, dass die Teilchenströme, die aus dem Inneren von ΔV durch

die Fläche $Rd(\Delta V)$ hindurch nach außen gerichtet sind (gemeint ist: in den nicht zum betrachteten Volumen ΔV gehörenden Teil des Strahlungs-Hohlraums), identisch sind mit den Strömen, die von außen in das betrachtete Volumen V hineinströmen.

Diese Aussage muss nun aber auch gelten, wenn das betrachtete Volumen Vmit dem gesamten Hohlraum identisch ist. Dann wird offenbar der aus dem Inneren von V kommende und auf die Wandung des Hohlraums auftreffende Teilchenstrom durch einen betragsgleichen Strom mit entgegengesetzter Richtung ausgeglichen, der von der Wandung ausgeht. Diese Aussage ist identisch mit der Aussage, dass die Wand sich im thermodynamischen Gleichgewicht mit dem Strahlungs-Hohlraum befindet. Mikroskopisch betrachtet wird diese Bedingung dadurch erfüllt, dass der Teilchenstrom zu einem Anteil r von der Wand direkt reflektiert und der verbleibende Anteil (1-r) = a zunächst absorbiert und danach re-emittiert wird. An der Einstellung des thermischen Gleichgewichtes zwischen Wand und Hohlraum ist jedoch nur der absorbierte Anteil der Strahlung beteiligt. Die Emissionsstrahlung der Wandung ist aber nicht etwa ursächlich eine Folge der auf sie auftreffenden Strahlung, sondern sie ist mit der thermischen Eigenstrahlung der Wandung identisch. Ihre Intensität und spektrale Verteilung ist primär durch die Temperatur der Wandung vorgegeben. Im Gleichgewicht muss aber dennoch der insgesamt auf die Wandung auftreffende Teilchenstrom J_1 mit dem insgesamt von ihr ausgehenden Teilchenstrom J_2 identisch sein.

$$J_1 = r \cdot J_1 + a \cdot J_1 = J_2 = r \cdot J_1 + J_W^{(Em.)}$$
(8.448)

Die Emissionsstrahlung $J_W^{(Em.)}$ der Wandung ist daher offenbar außer durch die Temperatur T auch noch durch deren Absorptionsfaktor a bestimmt,

$$J_W^{(Em.)} = a \cdot J_W^{(0)} \tag{8.449}$$

und sie wird maximal, wenn

$$r = 0 \quad ; \quad \Rightarrow a = 1 \tag{8.450}$$

Da die Größe *a*, sobald sie in der Beziehung 8.449 auftritt, nicht mehr das Absorptionsverhalten, sondern das Emissionsverhalten charakterisiert, bezeichnet man sie in diesem Zusammenhang als *Emissionsvermögen* und kennzeichnet sie mit dem Buchstaben ε . Die aus der bis hierhin geführten Diskussion resultierenden Ergebnisse sind nun für jedes zu einer bestimmten Photonenfrequenz gehörende Untersystem einzelnd gültig. Offenbar gilt also für jede Photonenfrequenz ω

$$a(T,\omega) = \varepsilon(T,\omega) \tag{8.451}$$

Diese Beziehung bezeichnet man als das *Kirchhoffsche Strahlungsgesetz*. Einen Körper mit einer Oberfläche, die die Bedingung 8.450 **für alle Frequenzen** erfüllt,

$$a(T,\omega) = 1 \quad \forall \ \omega \tag{8.452}$$

nennt man einen schwarzen Körper.

Thermodynamik der elektromagnetischen Strahlung (-)

Wir berechnen nun den auf die Wandung insgesamt auftreffenden Teilchenstrom. Hierzu müssen wir für jedes Flächenelement \overrightarrow{dA} der Oberfläche die aus dem Inneren des Hohlraums ankommenden Ströme aufsummieren. Wir verwenden ein lokales Koordinatensystem, dessen Referenzebene (Abschnitt 3.1.15) parallel zu \overrightarrow{dA} orientiert ist und dessen Referenzstrahl von dem jeweiligen Aufpunkt ausgeht. Dann gilt (vgl. Absatz Integration vektorieller Größen S. 190)

$$j_{A}^{(N)}(\overrightarrow{r}) \cdot dA = \int_{\vartheta=0}^{\frac{\pi}{2}} \int_{\varphi=0}^{2\cdot\pi} \overrightarrow{j_{\vartheta,\varphi}^{(N)}}(\overrightarrow{r},\vartheta,\varphi) * \overrightarrow{dA} \cdot \sin\vartheta \cdot d\vartheta \cdot d\varphi$$
$$= \frac{dA}{2} \cdot n \cdot c_{0} \cdot \int_{\vartheta=0}^{\frac{\pi}{2}} \cos\vartheta \cdot \sin\vartheta \cdot d\vartheta$$
$$= \frac{1}{4} \cdot n \cdot c_{0} \cdot dA \qquad (8.453)$$

D.h. es gilt

$$j_A^{(N)} = \frac{n \cdot c_0}{4} \tag{8.454}$$

Dieses ist der gesuchte Zusammenhang zwischen der Photonendichte n (der Dimension $\frac{Anzahl}{Volumen}$) im Strahlungs-Hohlraum und der auf die Fläche bezogenen Teilchenstromdichte $j_A^{(N)}$ (der Dimension $\frac{Anzahl}{Fläche \cdot Zeit}$) des auf die Wandung des Hohlraums auftreffenden Teilchenstroms. Im Fall des Photonengases ist also der Faktor, der diese beiden Größen n und $j_A^{(N)}$ miteinander verknüpft, eine Konstante. Und da überdies n im thermodynamischen Gleichgewicht nicht mehr explizit vom Ort abhängt, erhalten wir die auf die Wandung auftreffenden Teilchenströme, indem wir einfach den stationären Wert, den die Teilchendichte im Hohlraum annimmt, mit diesem Faktor $\frac{c_0}{4}$ multiplizieren. Wir führen diese Rechnung nicht für die Gesamtdichte an Photonen durch, sondern zunächst für die zusätzlich auf die Photonenfrequenz bezogene Teilchendichte $j_{A,\omega}^{(N)}$. Aus der Gl. 8.439 lesen wir ab, dass

$$K_{\omega} = \kappa \cdot T \cdot \frac{V \cdot \omega^2}{\pi^2 \cdot c_0^3} \cdot \log(1 - e^{\frac{\mu - \hbar \cdot \omega}{\kappa \cdot T}}) \Rightarrow$$
(8.455)

$$N_{\omega} = -\frac{\partial K_{\omega}(T, V, \mu)}{\partial \mu} = \kappa \cdot T \cdot \frac{V \cdot \omega^2}{\pi^2 \cdot c_0^3} \cdot \frac{e^{\frac{\mu - \hbar \cdot \omega}{\kappa \cdot T}} \cdot \frac{1}{\kappa \cdot T}}{1 - e^{\frac{\mu - \hbar \cdot \omega}{\kappa \cdot T}}}$$
(8.456)

Hierin verwenden wir nun wieder die Bedingung $\mu = 0$ und erhalten

$$n_{\omega} = \frac{\omega^2}{\pi^2 \cdot c_0^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{\hbar \cdot \omega}{\kappa \cdot T}} - 1}$$
(8.457)

Über die Gl. 8.454 folgt daraus für die auf die Wand auftreffende Teilchenstromdichte

$$j_{A,\omega}^{(N)} = \frac{\omega^2}{4 \cdot \pi^2 \cdot c_0^2} \cdot \frac{1}{e^{\frac{\hbar \cdot \omega}{\kappa \cdot T}} - 1}$$
(8.458)

Diese ist mit der zugehörigen Energiestrom
dichte über die Beziehung $\varepsilon=\hbar\cdot\omega$ verknüpft,

$$j_{A,\omega}^{(E)}(T,\omega) = \frac{\hbar \cdot \omega^3}{4 \cdot \pi^3 \cdot c_0^2} \cdot \frac{1}{e^{\frac{\hbar \cdot \omega}{\kappa \cdot T}} - 1}$$
(8.459)

Diese Beziehung wird als die *Plancksche Strahlungsformel* bezeichnet. Wir bestimmen die Kreisfrequenz ω_{max} , bei der diese Funktion maximal wird:

$$\frac{\partial j_{A,\omega}^{(E)}(T,\omega)}{\partial \omega} = \frac{\hbar \cdot \omega^2}{4 \cdot \pi^3 \cdot c_0^2} \cdot \frac{\left[e^{\frac{\hbar \cdot \omega}{\kappa \cdot T}} \cdot \left(3 - \frac{\hbar \cdot \omega}{\kappa \cdot T}\right) - 3\right]}{\left(e^{\frac{\hbar \cdot \omega}{\kappa \cdot T}} - 1\right)^2} = 0 \quad \Rightarrow \qquad (8.460)$$

$$e^{\frac{\hbar\cdot\omega}{\kappa\cdot T}}\cdot\left(3-\frac{\hbar\cdot\omega}{\kappa\cdot T}\right)=3\tag{8.461}$$

Dieses ist eine transzendente Gleichung für die Variable

$$z = \frac{\hbar \cdot \omega}{\kappa \cdot T} \tag{8.462}$$

mit der Lösung

$$z \approx 2,82144$$
 (8.463)

Für das Maximum der spektralen Strahlungs-Energiestromdichte gem. Gl. 8.459 gilt demnach

$$\hbar \cdot \omega_{\max} = 2,82144 \cdot \kappa \cdot T \tag{8.464}$$

D.h. die zu diesem Maximum gehörende Strahlungsfrequenz verschiebt sich linear mit der Temperatur des Strahlers.

Viele Lehrbücher verwenden an dieser Stelle nicht die Funktion $j_{A,\omega}^{(E)}(T,\omega)$ sondern die auf die Wellenlänge λ bezogene Energiestromdichte $j_{\lambda}^{(E)}(T,\lambda)$. Diese ergibt sich aus der vorgenannten über die Berechnungsvorschrift 7.261

$$j_{A,\lambda}^{(E)}(T,\lambda) = j_{A,\omega}^{(E)}(T,\omega) \cdot \frac{d\omega(T,\lambda)}{d\lambda}$$
(8.465)

Mit Hilfe der allgemeinen Wellengleichung führt diese Umrechnung auf die Beziehung

$$j_{A,\lambda}^{(E)}(T,\lambda) = \frac{2 \cdot h \cdot c_0^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h \cdot c_0}{\lambda \cdot \kappa \cdot T}} - 1}$$
(8.466)

In dieser Form findet man die Plancksche Strahlungsformel in den meisten Lehrbüchern. Bestimmt man nun das Maximum dieser Funktion $j_{A,\lambda}^{(E)}(T,\lambda)$, so erhält man über einen zur obigen Vorgehensweise analogen Rechengang die Beziehung

$$\lambda_{\max} = \frac{1}{4,96511} \cdot \frac{2 \cdot \pi \cdot \hbar \cdot c_0}{\kappa \cdot T}$$
(8.467)

948

Man erhält auf diese Weise nicht einfach (auch nicht näherungsweise) die Wellenlänge, die zu der nach Gl. 8.464 berechneten Kreisfrequenz gehört, sondern einen um den Faktor $\frac{4,96511}{2,82144}$ größeren Wert. In der Formulierung

$$\lambda_{\max} \cdot T = c^{(W)} \tag{8.468}$$

hat diese Beziehung die Bezeichnung Wiensches Verschiebungsgesetz erhalten. Über die darin auftretende Konstante

$$c^{(W)} = 2,8978 \cdot mm \cdot K \tag{8.469}$$

kann man sehr einfach zu jeder Schwarzkörper-Temperatur die Wellenlänge maximaler Strahlungsemission (bzgl. $j_{A,\lambda}^{(E)}(T,\lambda)$) berechnen. Der insgesamt von einem schwarzen Strahler emittierte Energiestrom beträgt

$$J^{(E)}(T,A) = \int_{\omega=0}^{\infty} j_{A,\omega}^{(E)}(T,\omega) \cdot A \cdot d\omega = \int_{\omega=0}^{\infty} \frac{\hbar \cdot \omega^3 \cdot A}{4 \cdot \pi^3 \cdot c_0^2} \cdot \frac{1}{e^{\frac{\hbar \cdot \omega}{\kappa \cdot T}} - 1} \cdot d\omega$$
$$= \frac{\kappa^4}{4 \cdot \pi^2 \cdot c_0^2 \cdot \hbar^3} \cdot A \cdot T^4 \cdot \int_{z=0}^{\infty} \frac{z^3}{e^z - 1} \cdot dz \qquad (8.470)$$

Der Wert des hier auftretenden bestimmten Integrals kann wieder geeigneten Tabellenwerken entnommen werden,

$$\int_{z=0}^{\infty} \frac{z^3}{e^z - 1} \cdot dz = \frac{\pi^4}{15}$$
(8.471)

Damit erhalten wir das Ergebnis

$$J^{(E)}(T,A) = \frac{\pi^2 \cdot \kappa^4}{60 \cdot c_0^2 \cdot \hbar^3} \cdot A \cdot T^4$$
(8.472)

Diese heute als das Stefan-Boltzmann-Gesetz bezeichnete Gesetzmäßigkeit wurde 1879 von Josef Stefan (* 1835 in St. Peter/Östereich; † 1893 in Wien) formuliert und 1884 von Boltzmann theoretisch begründet. Die in diesem Gesetz auftretende Naturkonstante

$$\sigma = \frac{\pi^2 \cdot \kappa^4}{60 \cdot c_0^2 \cdot \hbar^3} \tag{8.473}$$

wird der obigen Begriffsbildung entsprechend als die Stefan-Boltzmann-Konstante bezeichnet. Mit ihrer Hilfe vereinfacht sich die Gl. 8.472 zu

$$J^{(E)}(T,A) = \sigma \cdot A \cdot T^4 \tag{8.474}$$

Mit Hilfe der Beziehung 8.472 wollen wir nun noch die normierte Form der Planckschen Strahlungsformel berechnen, also die Größe

$$\frac{j_{A,\lambda}^{(E)}(T,\lambda)}{J_{A}^{(E)}(T)} = \frac{2 \cdot h \cdot c_{0}^{2}}{\lambda^{5}} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h \cdot c_{0}}{\lambda \cdot \kappa \cdot T}} - 1} \cdot \frac{60 \cdot c_{0}^{2} \cdot h^{3}}{\pi^{2} \cdot \kappa^{4} \cdot (2 \cdot \pi)^{3} \cdot T^{4}} \\
= \frac{15 \cdot h^{4} \cdot c_{0}^{4}}{\pi^{5} \cdot \kappa^{4} \cdot T^{4}} \cdot \frac{1}{\lambda^{5}} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h \cdot c_{0}}{\lambda \cdot \kappa \cdot T}} - 1}$$
(8.475)

Wenn wir nun noch die dimensionslose reduzierte Wellenlänge

$$\lambda^* = \lambda \cdot \frac{\kappa \cdot T}{h \cdot c_0} \tag{8.476}$$

einführen, dann vereinfacht sich die Gl. 8.475 (unter Berücksichtigung der Rechenvorschrift 7.261) zu

$$j_{A,\lambda^*}^{(E)}(\lambda^*) = \frac{15}{\pi^5} \cdot \frac{1}{(\lambda^*)^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{1}{\lambda^*}} - 1}$$
(8.477)

Dieses ist eine für jeden ideal thermischen Strahler geltende **Masterkurve** für den relativen spektralen Verlauf der Dichte des Strahlungsenergiestroms mit der Wellenlänge. Sie enthält die Temperatur des Strahlers nicht mehr explizit, sondern nur noch in der Skalierungsvorschrift 8.476 für die reduzierte Wellenlänge λ^* . Ihr Verlauf ist in der Abb. 11 wiedergegeben.

Den Energiestrom der thermischen Strahlung eines realen Körpers mit $\varepsilon < 1$ erhält man aus der Verknüpfung der Gl. 8.472 und 8.449,

$$J^{(E)}(T,A) = \varepsilon \cdot \sigma \cdot A \cdot T^4 \tag{8.478}$$

bzw. in der Formulierung über die Dichte des Energiestroms

$$j_A^{(E)}(T,A) = \varepsilon \cdot \sigma \cdot T^4 \tag{8.479}$$

Eine experimentell einfach realisierbare Möglichkeit zur Herstellung eines nahezu ideal schwarzen Oberflächenelementes ist die folgende: Man fertigt einen Hohlkörper, z.B. eine Kugel mit geschwärzten Innenflächen und bohrt in diese Kugel ein im Vergleich zum Kugeldurchmesser kleines Loch. Sodann heizt man die Kugel gleichmäßig auf die geforderte Strahlungstemperatur auf. Jetzt wird das sich im Kugelinneren einstellende Strahlungsfeld durch das kleine Loch nur unwesentlich gestört, d.h. auch auf diese Fläche trifft dieselbe Strahlungsstromdichte j_A wie auf den übrigen Teil der Kugel-Innenfläche. Das Loch hat aber trivialerweise den Reflexionsfaktor r = 0 und demzufolge den Wert $\varepsilon = 1$. Die aus dem Loch austretende Strahlung entspricht also in sehr guter Näherung der des idealen schwarzen Körpers. (XXX: präzisieren)

Findet die Abstrahlung nicht in das Weltall statt sondern in Richtung eines Körpers (2), der sich ebenfalls auf einer endlichen Temperatur T_2 befindet, so emittiert



Abb. 11 Normierte spektrale Strahlungsdichte eines schwarzen Körpers als Funktion der reduzierten Wellenlänge λ^*

dieser Körper ebenfalls elektromagnetische Strahlung entsprechend der Gl. 8.478 und seiner Temperatur T_2 . Diese Strahlung wird nun ihrerseits von dem Körper (1) absorbiert. Im stationären Zustand reduziert sich daher der vom Körper (1) abgestrahlte Energiestrom um diesen Anteil (XXX: präzisieren) und es gilt nun

$$J^{(1)}(T_1, A, T_2) = \varepsilon_1 \cdot \sigma \cdot A \cdot (T_1^4 - T_2^4)$$
(8.480)

Wir berechnen nun noch einen Näherungsausdruck für die Gl. 8.480 für den Fall, dass die beiden Temperaturen T_1 und T_2 relativ nahe bei einander liegen:

$$T_{1} - T_{2} = \Delta T \; ; \; |\Delta T| \ll T_{1} \Rightarrow$$

$$T_{1}^{4} - T_{2}^{4} = T_{1}^{4} \cdot \left(1 - \frac{T_{2}^{4}}{T_{1}^{4}}\right) = T_{1}^{4} \cdot \left(1 - \frac{(T_{1} - \Delta T)^{4}}{T_{1}^{4}}\right) \approx 4 \cdot \Delta T \cdot T_{1}^{3} (8.481)$$

Die Existenz des Körpers (2) reduziert also die Strahlungsemission des Körpers (1) um den Faktor $\frac{4 \cdot \Delta T}{T_1}$:

$$J^{(1)}(T_1, A, T_2 = T_1 - \Delta T) \approx J^{(1)}(T_1, A, T_2 = 0) \cdot \frac{4 \cdot \Delta T}{T_1}$$
(8.482)

$$\approx \quad \varepsilon_1 \cdot \sigma \cdot A \cdot T_1^4 \cdot \frac{4 \cdot \Delta T}{T_1} \tag{8.483}$$

(XXX: Der weitere, noch fehlende Text des Abschnitts *Strahlungsemission und* -*absorption* ist noch nicht verfügbar.)

8.5.3 Aktuelle Fragen der Strahlungs-Thermodynamik (-/-)

(XXX: Der Text des Abschnitts Aktuelle Fragen der Strahlungs-Thermodynamik ist noch nicht verfügbar.)

8.6 Messung thermodynamischer Größen (-)

(XXX: Der Kopftext des Kapitels *Messung thermodynamischer Größen* ist noch nicht verfügbar)

8.6.1 Temperaturnessung (-)

Um die Temperatur eines Objektes zu messen, wird dieses in thermischen Kontakt gebracht mit einem Thermometer, einem Objekt also, dessen Temperatur entweder unmittelbar abgelesen werden kann, oder das ein (z.B.) elektrisches Signal U liefert, dessen Wert über eine (bekannte) Kennlinie T = f(U) in die gemessene Temperatur umgerechnet werden kann. Auf die Frage, wie der thermische Kontakt herzustellen ist, werde ich noch zurück kommen.

Der eigentliche Temperatur-Messfühler besteht aus einem Material, bei dem eine unmittelbar messbare Größe, z.B. die Volumendichte v (im Vergleich zu den übrigen Größen x) besonders stark von der Temperatur abhängt:

$$\frac{1}{v} \cdot \frac{\partial v(T, \ldots)}{\partial T} \gg \frac{1}{x} \cdot \frac{\partial x(T, \ldots)}{\partial T}$$
(8.484)

Das am längsten bekannte, nach diesem Prinzip arbeitende Thermomenter ist das Quecksilber-Thermometer.

(XXX: Der weitere, umfangreiche Text des Abschnitts *Temperaturmessung* ist noch nicht verfügbar.)

Historische Entwicklung der Temperaturmessung (-/-)

(XXX: Der Text des Absatzes *Historische Entwicklung der Temperaturmessung* ist noch nicht verfügbar)

8.6.2 Messung der Grenzflächen-Energie (-/-)

(XXX: Der Text des Abschnitts *Messung der Grenzflächen-Energie* ist noch nicht verfügbar)

8.6.3 Messung von Reaktions-Enthalpien (-/-)

(XXX: Der Text des Abschnitts *Messung der Reaktions-Enthalpie* ist noch nicht verfügbar)

8.6.4 Messung elektrochemischer Kontaktpotenziale (-/-)

(XXX: Der Text des Abschnitts *Messung elektrochemischer Kontaktpotenziale* ist noch nicht verfügbar)

(XXX: Der weitere Text des Kapitels Messung thermodynamischer Größen ist noch nicht verfügbar.)

8.7 Das Klima der Erde (-)

Dem Gliederungskonzept dieses Lehrbuchs folgend gehört der Inhalt des nun folgenden Kapitels eigentlich ebenfalls in das Kapitel *Thermodynamik des täglichen Lebens*. Primär wegen des nicht unerheblichen Umfangs und um die Übersichtlichkeit des Gesamttextes zu verbessern habe ich die Gesamtheit der Diskussionen zum Thema des Erd-Klimas, seiner historischen Entwicklung und seiner aktuell ablaufenden Veränderungen zu einem eigenständigen Kapitel zusammen gefasst.

Wir werden zunächst isoliert das Thema der integralen Strahlungsbilanz der Erde behandeln und uns dabei die physikalischen Grundlagen des Treibhauseffektes erarbeiten und, wie sich hierbei bereits andeuten wird, damit auch der verschiedenen in der Erdgeschichte aufgetretenen Warmzeit- und Eiszeitperioden erarbeiten. Im darauf folgenden Abschnitt 8.7.2 werde ich ein einfach strukturiertes Modell des globalen Klimas vorstellen. Dabei wird sich zeigen, dass dieses Modell trotz seiner extremen Vereinfachungen die reale aktuelle Temperaturverteilung auf der Erde und ihre jahreszeitlichen Oszillationen bereits in überraschend guter Näherung wiedergibt. Vorteil dieses Modells wird insbesondere sein, dass wir durch Veränderung der wenigen in dieses Modell einfließenden Parameter auch Klimasituationen berechnen können, wie sie in früheren Perioden der Erdgeschichte aufgetreten sind, oder solche, die vielleicht in Zukunft auftreten werden.

Im dann folgenden Abschnitt 8.7.4 werden wir uns um die aktuell vorhandenen realen thermischen Ausgleichsströme auf unserem Planeten Erde kümmern, die zwangsläufig aus dem Treibhauseffekt einerseits und aus dem inhomogenen Bestrahlungs-Energiestrom auf die Erdoberfläche andererseits resultieren. Letzterer wiederum ist eine zwangsläufige Folge der Kugelgestalt der Erde. D.h. wir werden die Gesetzmäßigkeiten des **globalen Wettergeschehens** kennenlernen, ohne uns dabei strikt auf die für die Diskussion der globalen Klima**veränderung** relevanten Fakten zu beschränken.

Im Abschnitt 8.7.5 werde ich dann die aus den vorangegangenen Abschnitten bekannten für die aktuelle Klimadiskussion relevanten Fakten nochmals zusammenfassend darstellen.

Als umfassende Informationsquelle über den aktuellen Kenntnisstand der Wissenschaft und über die unter den Experten abgestimmte Lagebewertung empfehle ich den neuesten Bericht des Intergovernment Panel on Climate Change IPCC ([21]). Als eine eigenständige, ausführliche und für den interessierten Nichtfachmann verständlich aufbereitete Darstellung der literaturbekannten Fakten zum Gesamtkomplex Klimawandel empfehle ich die verschiedenen Essays von Dr. Alexander Koewius ([22]). Der Autor stellt hierin auch die von ihm hieraus (nachvollziehbar !) abgeleiteten Schlussfolgerungen eingehend und unmissverständlich dar.

8.7.1 Strahlungsbilanz der Planeten / Treibhauseffekt (-)

Wie schon des öfteren in diesem Buch beginne ich auch diesen Abschnitt mit einer Frage, die zunächst trivial klingt, bei weiterem Nachdenken aber ihrer Trivialität vollständig beraubt wird. Die Frage lautet:

. Warum ist es auf den Gipfeln der Gebirge kälter als in den Tälern?

In der Tat beobachtet man generell im unteren Bereich der Erdatmosphäre einen von den jeweiligen lokalen und jahreszeitlichen klimatischen Bedingungen weitgehend unabhängigen vertikalen Temperaturgradienten von etwa

$$\frac{\delta T}{\delta z} \approx 6, 5 \cdot \frac{K}{km} \quad z : \text{Höhenkoordinate}$$
 (8.485)

(s. z.B. [23]). Wie wir im Abschnitt 8.2.5 gelernt haben, ist dies nur möglich, wenn in der gesamten Erdatmosphäre ein **vertikaler Wärmestrom** vorhanden ist, der ebenfalls annähernd stationär ist und auch überall etwa denselben Wert annimmt! Die physikalische Deutung für das Auftreten dieses Wärmestroms ist der Kern des in diesem Kapitel diskutierten Sachverhaltes.

Als Einstimmung auf diese Problematik möchte ich herausstellen:

- Die **einzige** Energie**quelle**, die in relevantem Umfang zum **globalen** Energiehaushalt der Erde beiträgt, ist die auf die Erdoberfläche auftreffende Sonnenstrahlung.
- Der einzige Energie abgebende Prozess, der in relevantem Umfang zum globalen Energiehaushalt der Erde beiträgt, ist die thermisch bedingte elektromagnetische Abstrahlung von der Erde in das Weltall.

Durch eine einigermaßen korrekte Erfassung der aus diesen beiden Prozessen resultierenden Wärmebilanz der Erde erhält man einen ersten Richtwert für die Oberflächentemperatur der Erde und kann so hoffen, orientierende Antworten auf eine Fülle von Fragen zu erhalten, z.B.

- Sind als primäre Ursache der Eiszeiten die Veränderungen der solaren Einstrahlung ausreichend, die aus den zyklischen zeitlichen Änderungen (Milanković-Zyklen, s. Absatz *Die Milanković-Zyklen* auf S. 1022) der Erdbahn resultieren ?
- Können die mit den sog. *Sonnenflecken* verknüpften Schwankungen der solaren Strahlungsleistung die mittlere Oberflächentemperatur der Erde signifikant beeinflussen ?

• Reichen die unterschiedlichen Entfernungen der Planeten Venus, Erde und Mars von der Sonne bereits aus, um deren stark unterschiedliche Oberflächentemperaturen zu erklären?

Diese Frage der Wärmebilanz der Erde hat schon sehr früh die Wissenschaft beschäftigt, insbesondere bei dem Versuch, die bereits belegten im Verlauf der Erdgeschichte häufig aufgetretenen massiven Klimawechsel zu verstehen. In einer Arbeit von Tyndal aus dem Jahr 1896 findet man sogar bereits eine Verknüpfung der Frage des Erdklimas mit dem CO_2 -Gehalt der Atmosphäre, erste konkrete Berechnungen zu dieser Frage führte Arrhenius 1903 aus ([24]). Als Folge dieser Überlegungen war man jedoch nicht etwa beunruhigt, dass der anthropogene Einfluss auf das globale Klima vielleicht zu einem Problem führen könne. Man schöpfte hieraus vielmehr die Hoffnung, dass der Menschheit auf diese Weise etwas mehr Zeit bis zum Einsetzen der nächsten Eiszeit bliebe.

Sobald wir nun die generelle Auswirkung der Atmosphäre auf die Temperatur der Erdoberfläche in die Diskussion mit einbeziehen, erweitert sich der obige Fragenkatalog etwa wie folgt:

- In welchem Ausmaß kann die Zusammensetzung der Atmosphäre die mittlere Oberflächentemperatur der Erde maximal beeinflussen ?
- Hat die vom Menschen verursachte Veränderung der Struktur der Erdoberfläche (Waldrodung, Ackerbau, Bewässerung etc.) einen relevanten Einfluss auf das globale Klima ?

Diese Gesamt-Thematik ist durch die etwa 1990 massiv einsetzende Diskussion um den sog. *Treibhauseffekt* unserer Atmosphäre in das Interesse einer breiteren Öffentlichkeit gelangt. Bei dieser Diskussion geht es primär um den *anthropogenen Treibhauseffekt*, also um die Frage, inwieweit sich durch den anthropogenen, also den vom Menschen und seiner Technik verursachten Eintrag von Kohlendioxid und anderen sog. *Treibhausgasen* in die Atmosphäre das globale Klima der Erde bereits signifikant und für den Menschen gefährlich verändert hat bzw. in naher Zukunft ändern wird.

Die Relevanz dieser Befürchtungen wird bis heute kontrovers diskutiert. Ich werde in diesem Abschnitt zeigen, welche weit reichenden Aussagen bereits mit dem Instrumentarium gefolgert werden können, das uns allein auf Basis des in diesem Buch vermittelten Wissens schon zur Verfügung steht.

Die Strahlungsbilanz eines Planeten (-)

Im Abschnitt 8.5 haben wir die Definition des Emissions- bzw. Absorptionsvermögens ε eines Körpers kennen gelernt. Bei der Behandlung des Wärmehaushaltes von Himmelskörpern verwendet man in der Literatur überwiegend die zu dieser Kennzahl komplementäre Größe, nämlich das Reflexionsvermögen $\alpha = (1 - \varepsilon)$, das in diesem Zusammenhang die Bezeichnung Albedo (lat. weiße Farbe) erhalten hat. Ich werde jedoch auch an dieser Stelle nur die Größe ε benutzen. Zum Verständnis der nun folgenden Berechnung halte ich einen weiteren Hinweis für angebracht: Die nach Kirchhoff benannte Gl. 8.451 besagt, dass grundsätzlich das Emissions- und das Absorptionsvermögen einer Material-Oberfläche identisch sind. Dies gilt jedoch nur für monochromatische Strahlung! Betrachtet man dagegen Strahlungen, die über einen gewissen Frequenzbereich verteilt sind, und ist diese Verteilung für die betrachtete absorbierte bzw. emittierte Strahlung unterschiedlich, so werden die entsprechend gemittelten Werte für das Emissions- und das Absorptionsvermögen i.a. verschieden sein, ggflls. auch signifikant verschieden,

$$\langle \varepsilon_a \rangle \neq \langle \varepsilon_e \rangle$$
 (8.486)

Diese Tatsache ist eine Voraussetzung für den im Absatz S. 960 behandelten sog. *Treibhauseffekt*.

Wir führen als erstes eine Abschätzung des Wärmehaushaltes von Planeten durch, also z.B. auch der Erde. Die hierfür aktuell relevanten Energieströme sind ausschließlich Strahlungsströme. Andere Energiequellen, die Gravitationsenergie und die durch Kernspaltungsprozesse frei werdende Energie, haben bei der Entstehung der Planeten eine dominierende Rolle gespielt bzw. sind der Grund dafür, dass der Kern der Erde immer noch auf Temperaturen der Größenordnung $6000 \cdot K$ aufgeheizt ist (s. auch Aufgabe 19 sowie Abschnitt 10.2.9). Dennoch ist der daraus resultierende Wärmestrom an die Oberfläche der Erde um den Faktor 10^2 bis 10^3 niedriger ist als die nachfolgend diskutierten Ströme und damit an dieser Stelle irrelevant. Auch als Energiesenke verbleibt im Langzeitmittel ausschließlich die Abgabe thermischer Strahlungsenergie in das Weltall. So beträgt z.B. auf der Erde der durch biochemische Prozesse in Form von Biomasse eingespeicherte Energiestrom lediglich etwa $0, 6 \cdot \% o$ des insgesamt auf die Erde auftreffenden Strahlungsstroms. (Dieser Zahlenwert lässt sich leicht aus den bekannten, aus Messdaten geschlossenen Daten für die C-Ströme des globalen CO_2 -Kreislaufs (s. Absatz Der globale CO_2 -Kreislauf auf S. 1014) abschätzen. Zur weiteren Orientierung s. auch Aufgabe 2 und deren Lösungstext im Kapitel 15.2)

Allen Planeten wird durch die Sonne ständig Strahlungsenergie zugeführt gemäß der Beziehung

$$J_{a} = \varepsilon_{a} \cdot J_{S} \cdot \frac{A_{P}}{\langle \Delta r \rangle^{2} \cdot 4\pi} = \varepsilon_{a} \cdot J_{S} \cdot \frac{D^{2}}{16 \cdot \langle \Delta r \rangle^{2}}$$
(8.487)
$$J_{S} : \text{Gesamtstrahlungsstrom der Sonne}$$

- A_P : Projektionsfläche des Planeten
- D : Planeten-Durchmesser
- $\langle \Delta r \rangle$: mittlerer Abstand Sonne Planet
 - ε_a : Absorptionskoeffizient des Planeten

956

Das Klima der Erde (-)

Diese Gl. folgt unmittelbar aus den geometrischen Gesetzen der Strahlungsausbreitung (s. auch Abschnitt 11.8.1 und Gl. 11.156). Die Projektionsfläche A_P ist die Fläche des Schattens, den der Planet auf eine unmittelbar hinter ihm auf der sonnenabgewandten Seite positionierte und senkrecht zur Verbindungslinie Sonne-Planet orientierte Ebene wirft. Der aktuell gültige Zahlenwert von J_S ist sehr genau bekannt, s. Kapitel 8.11. Andererseits verliert der Planet Energie durch Strahlungsemission (Gl. 8.472),

$$J_e = \varepsilon_e \cdot \sigma \cdot \pi \cdot D^2 \cdot \langle T^4 \rangle \tag{8.488}$$

- ε_e : Emissionskoeffizient des Planeten
- σ : Stefan-Boltzmann-Konstante

$$\langle T \rangle = (\langle T^4 \rangle)^{\frac{1}{4}}$$
: mittlere Oberflächentemperatur d. Planeten (8.489)

Die über die Gl.-en 8.488 und 8.489 definierte mittlere Oberflächentemperatur $\langle T \rangle$ des Planeten erhält man, wenn man den von diesem Planeten insgesamt emittierten Strahlungsstrom misst, diesen Wert über eine ausreichend lange Zeit mittelt und in die Gl. 8.488 einsetzt. Diese Begriffsbildung macht primär dann einen Sinn, wenn sich die Oberflächentemperatur auf dem Planeten durch geeignete Prozesse in ausreichendem Umfang und ausreichend schnell ausgleicht, so dass keine zu extrem großen Temperaturunterschiede auftreten. Im stationären Zustand gilt dann

$$J_{a} = J_{e} \Rightarrow$$

$$\langle T^{4} \rangle = \frac{\varepsilon_{a}}{\varepsilon_{e}} \cdot \frac{J_{S}}{\sigma \cdot 16 \cdot \pi \cdot \langle \Delta r \rangle^{2}} \qquad (8.490)$$

Die rechte Seite der Gl. 8.490 besteht offenbar aus dem Faktor $\left(\frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_e}\right)$, der durch die Beschaffenheit des Planeten vorgegeben ist, und einem weiteren Faktor von der Dimension $Temperatur^4$, der von der Oberflächenbeschaffenheit des Planeten unabhängig ist. Die 4. Wurzel dieses Faktors möchte ich als die astronomische Referenztemperatur T_{ref} des Planeten bezeichnen,

$$T_{ref}^{4} = \frac{J_S}{\sigma \cdot 16 \cdot \pi \cdot \left\langle \Delta r \right\rangle^2} \tag{8.491}$$

 T_{ref} ergibt sich aus ausschließlich astronomischen Werten, nämlich dem Strahlungsstrom der Sonne und dem (als konstant angenommenen) mittleren Abstand des Planeten von seiner Sonne. Für das Verhältnis von Emissions- und Absorptionskoeffizient gilt i.a.

$$\frac{\langle \varepsilon_a \rangle}{\langle \varepsilon_e \rangle} \neq 1 \tag{8.492}$$

Denn die Absorption und die Emission der jeweiligen Strahlung findet in völlig verschiedenen Wellenlängenbereichen statt: Die Schwerpunktswellenlänge (bei einer Gewichtung gem. der Energieverteilung der Strahlung) der solaren Strahlung liegt bei etwa 750 $\cdot nm$, vgl. Abb. 58 des Heftes 11, während der Schwerpunkt der von den Planeten emittierten Strahlung (nicht das reflektierte oder zurückgestreute Sonnenlicht) im Bereich um $15 \cdot \mu m$ liegt, solange sich die Oberflächentemperatur in der Größenordnung von 270 $\cdot K$ bewegt, s. Gl.-en 8.468 und 8.469. Die Absorptions- und damit auch die Emissionsbedingungen der meisten Materialien sind aber in diesen beiden Wellenlängenbereichen deutlich unterschiedlich (XXX: präzisieren). Außerdem sind an diesen Prozessen, wie wir noch sehen werden, insbesondere bei den sog. *inneren Planeten* mit einem festen Kern die unterschiedlichen Schichten der Atmosphäre und die unterschiedlicher Meise beteiligt. Für die Emissionsstrahlung eines jeden Planeten gilt dagegen meistens in guter Näherung

$$\varepsilon_e \approx 0,9$$
 (8.493)

Die für die Solarbestrahlung relevante Größe ε_a kann Werte annehmen etwa zwischen 0, 1 (z.B. Eis) und 0, 93 (z.B. Mondgestein). Einige der für die weitere Diskussion relevanten auf die Erde bezogenen Zahlenwerte findet der Leser im Kapitel 8.11. Wenn wir also für eine orientierende Berechnung der Temperatur $\langle T \rangle$ einiger Planeten eine Spannweite von

$$0, 1 \le \frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_e} \le 1 \tag{8.494}$$

berücksichtigen, erfassen wir in etwa alle in der Realität möglichen Konfigurationen von Oberfläche und Atmosphäre eines Planeten. Zusammen mit dieser Erkenntnis können wir aber allein aus der Gl. 8.490 bereits einige wichtige Schlussfolgerungen ziehen, die weit reichende Konsequenzen haben werden:

- Die Gl. 8.490 ist eine physikalisch eindeutige Definition der soeben eingeführten mittleren Oberflächentemperatur $\langle T \rangle$ eines Planeten. Es ist nämlich genau diejenige Temperatur, die ein explanetarer Beobachter berechnet, wenn er den mittleren Energiestrom der Strahlungsemission dieses Planeten misst und dieser Größe über die Gl. 8.488 und unter Verwendung bekannter (oder plausibler) Werte für ε_e und d eine Temperatur zuordnet. $\langle T \rangle$ ist also die mittlere Temperatur der strahlenden Oberfläche des Planeten! In dieser Definition ist die Gl. 8.490 **exakt** und nicht etwa nur eine Näherung, deren Anwendbarkeit noch überprüft werden muss. Zur verlässlichen Unterscheidung von anderen Temperaturdefinitionen werde ich diese Größe von nun an immer mit dem Index e (für Emission) versehen.
- Außer von den astronomischen Größen J_S und $\langle \Delta r \rangle$ hängt $\langle T_e \rangle$ nur noch von einem einzigen für den jeweiligen Planeten spezifischen Parameter ab, nämlich dem Verhältnis $\frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_e}$. Die Sensibilität von $\langle T_e \rangle$ gegenüber dieser Größe ist vergleichbar mit der gegenüber J_S und $\langle \Delta r \rangle$, d.h. eine Änderung von $\frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_e}$ um 10% ändert $\langle T_e \rangle$ genau so stark wie eine 10%-ige Änderung von J_S oder R!

- Konzentrieren wir uns auf einen bestimmten Planeten, z.B. die Erde, so ändern sich $\langle \Delta r \rangle$ und J_S selbst in Bereichen von $10^5 \cdot y$ nur um wenige %. In der aktuellen Diskussion möglicher (astronomisch betrachtet) kurzfristiger Klimaveränderungen können wir die Diskussion daher auf eventuelle Änderungen von $\frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_c}$ und deren Ursachen beschränken!
- Da aber $\frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_e}$ Werte annehmen kann, die sich um etwa 1 Größenordnung unterscheiden, ist auf diesem Wege eine Veränderung von $\langle T_e \rangle$ etwa um den Faktor $(10)^{\frac{1}{4}} \approx 1,8$ möglich. Das aber entspricht bei der Erde einer extremen Veränderung ihres globalen Klimas (s. nachfolgende Tabelle).

Das Ergebnis einer derartigen Rechnung für die erdähnlichen Planeten ist in der nachfolgenden Tabelle wiedergegeben. Zum Vergleich enthält die Tabelle auch die gemessenen realen Temperaturen der Planetenoberfläche. Beim Merkur sind die tageszeitlichen Schwankungen wegen der sehr langsamen Eigenrotation (1 Merkurtag = 59 Erdentage) sehr hoch. Für die Berechnung der Oberflächentemperatur wurde daher als abstrahlende Fläche nur die Hälfte seiner Oberfläche gewertet und als Vergleichswert hierzu der gemessene mittlere Tageswert genommen.

	 $\begin{array}{l} \langle T_e \rangle \\ \frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_e} = 0, 1 \end{array}$	$ / {}^{\circ}C \\ \left(\frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_e}\right)_{aktuell} $	$\frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_e} = 1, 0$	 $T_O / °C$
Merkur	+25	+261	+257	+273
Venus	-88	-5	+55	+480
Erde	-116	-18	+6	+15
Mars	-146	-57	-47	-53

Mittlere Strahlungstemperatur $\langle T_e \rangle$ u. Oberflächentemperatur T_O einiger Planeten

Diese Tabelle führt uns zum einen deutlich vor Augen, dass die Oberflächentemperatur eines Planeten alleine durch dessen Abstand von der Sonne in der Tat noch keinesfalls weitgehend festliegt. Vielmehr kann die strahlungsrelevante Beschaffenheit der jeweiligen Planetenoberfläche, hier ausgedrückt durch die Kennzahl $\frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_e}$, ihrerseits Temperaturunterschiede von mehr als $100 \cdot {}^{\circ}C$ bewirken.

Aus der Tabelle geht aber auch hervor, dass zumindest bei den Planeten Venus und Erde die mittlere Strahlungstemperatur $\langle T_e \rangle$ deutlich niedriger ist als die reale Temperatur T_O der Planetenoberfläche. Diese Aussage bleibt offensichtlich erhalten, solange man einen noch einigermaßen realistischen Wert für die Größe $\frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_e}$ ansetzt. Wie man sich leicht klarmacht, kann die Erklärung hierfür keinesfalls in den bisher nicht korrekt berücksichtigten tageszeitlichen Unterschieden in der Abstrahlung der Erde gesucht werden. Diese führen nämlich zu einem in die entgegen gesetzte Richtung weisenden Effekt: Wegen der T^4 -Abhängigkeit des Strahlungsstroms ist der reale mittlere Abstrahlungsstrom immer höher als der aus der linear gemittelten Temperatur errechnete Strahlungsstrom. Durch diese vereinfachte Abschätzung erhalten wir also immer eine zu hohe mittlere Strahlungstemperatur $\langle T_e \rangle$ und nicht etwa eine zu niedrige.

Als Faktum bleibt also bestehen, dass die reale Oberflächentemperatur der Planeten Venus und Erde deutlich höher ist als die aus der Strahlungsbilanz errechnete Temperatur $\langle T_e \rangle$. Den hierfür verantwortlichen Effekt werden wir im nachfolgenden Absatz herausfinden.

Der Treibhauseffekt (-)

Wir suchen also nun nach dem Mechanismus, durch den die Erdoberfläche im Jahresdurchschnitt etwa um den Wert

$$\langle T_0 \rangle - \langle T_e \rangle = \Delta T = (+15^{\circ}C) - (-18^{\circ}C) = 33^{\circ}C$$
 (8.495)

(s. obige Tabelle) wärmer ist als man auf Grund der Strahlungsbilanz erwarten würde. Den entscheidenden Hinweis auf die Ursache für diese Diskrepanz erhalten wir aus der Erkenntnis, dass im Gegensatz zum Mars, bei dem dieser Unterschied sehr gering ist, die übrigen 3 genannten Planeten alle eine Atmosphäre besitzen. Der Energieeintrag, d.h. die Absorption der einfallenden Sonnenstrahlung, findet bei allen Planeten vorwiegend auf oder zumindest nahe der Planetenoberfläche statt. Sobald jedoch der Planet eine Atmosphäre besitzt, erfolgt die (dem Betrag nach identische) Emission als IR-Strahlung in das Weltall erst aus dem Bereich der Atmosphäre, oberhalb der keine relevante Strahlungs-Reabsorption mehr auftritt. Dieser Bereich befindet sich je nach der Zusammensetzung und Dichte der Atmosphäre mehr oder weniger weit oberhalb der Planetenoberfläche. Da wir uns noch sehr oft auf diese für die IR-Abstrahlung relevante Zone der Planeten-Atmosphäre beziehen werden, möchte ich diese abgekürzt als die Abstrahlungsschicht der Atmosphäre bezeichnen. Der für die stationäre Emission der IR-Strahlung erforderliche Wärmestrom muss also erst in diese Höhe transportiert werden. Für diesen Vorgang gelten die im Abschnitt 8.2.5 behandelten Gesetze des Wärmetransports, insbesondere führt dieser Transportvorgang zu einer endlichen Temperaturdifferenz zwischen diesen beiden Höhenniveaus der Atmosphäre. Die Planetenoberfläche ist also immer wärmer als die Abstrahlungsschicht, wärmer also als der aus der Strahlungsbilanz errechnete Wert $\langle T_e \rangle$. Dieser Mechanismus hat den Namen Treibhauseffekt erhalten, weil in dem Treibhaus einer Gärtnerei ein analoger Effekt zum Tragen kommt: Die Glasscheiben eines Treibhauses lassen ebenso wie die Luftschichten der Atmosphäre das Sonnenlicht passieren, absorbieren aber die von den Objekten im Inneren des Treibhauses emittierte IR-Strahlung, so dass letztlich für den emittierten Strahlungsstrom des Treibhauses nicht die Temperatur des Erdreichs am Boden des Treibhauses entscheidend ist, sondern die Außentemperatur seiner Glaswände. Im Fall der Erdatmosphäre ist es nicht leicht, ein ähnlich einfach strukturiertes Modellsystem anzugeben, das die Realität mit

akzeptabler Genauigkeit widergibt, so dass auf diese Weise der genaue Zahlenwert dieser Differenz $\Delta T_{Tr} = T_O - \langle T_e \rangle$ berechnet werden könnte. Mit Hilfe eines derartigen Modellsystems müssten dann auch Richtwerte berechnet werden können z.B. für die Änderung dieses Treibhauseffektes ΔT_{Tr} mit der Zusammensetzung der Atmosphäre, d.h. insbesondere mit der Konzentration an sog. Treibhausgasen. Dieses sind Gase, die in einem Wellenlängenbereich in der Nähe des Maximums der IR-Emission des Planeten besonders stark absorbieren. Ein Blick auf die Zahlenwerte in der obigen Tabelle zeigt uns aber bereits, dass dieser Treibhauseffekt $T_O - \langle T_e \rangle$ durchaus mehrere $100 \cdot K$ betragen kann. Je höher daher in der Atmosphäre die Konzentration an Treibhausgasen ist, um so mehr verschiebt sich der für die Abstrahlung in das Weltall relevante Bereich in größere Höhen, und um so höher wird demzufolge auch die Temperaturdifferenz ΔT_{Tr} . Wir wollen diesen Prozess formal als Wärmeleitungsprozess beschreiben (s. Abschnitt 8.2.5)

$$j_E = -\frac{de}{dt} = k_{At} \cdot A \cdot (T_2 - T_1)$$
(8.496)

Die Größe k_{At} ist der mittlere Wärmedurchgangskoeffizient der Atmosphäre, gemittelt über die Gesamtheit der hierbei wirksamen Prozesse, A ist die Oberfläche des Planeten. Der Wärmestrom j_E ist mit dem gem. Gl. 8.488 vom Planeten emittierten Strahlungsstrom identisch. Es gilt daher

$$k_{At} = \varepsilon_e \cdot \sigma \cdot \frac{\langle T_e \rangle^4}{(T_2 - T_1)} \tag{8.497}$$

Im aktuellen Zustand der Erde gilt

Im Vergleich zu den in heutigen Gebäuden realisierten Wärmedämmungen entspricht dieser Zahlenwert einer sehr geringen Dämmung, formal z.B. der Dämmung einer Vollziegelwand von nur $2 \cdot cm$ Dicke! Wegen des sehr hohen Wärmestroms ist die Auswirkung auf unser Klima dennoch enorm. Dieser über einen phänomenologischen Ansatz berechnete und in der Gl. 8.498 angegebene Zahlenwert für den Treibhauseffekt macht uns bereits auf anschauliche Weise deutlich, wie empfindlich dieses System *Erdatmosphäre* gegenüber marginalen Veränderungen seiner Wärmeleitungseigenschaften ist.

Als Richtwert für den Temperaturgradienten innerhalb der untersten Schicht der Erdatmosphäre, der *Troposphäre*, findet man in der Literatur den Wert

$$\frac{\delta T}{\delta z} \approx 6, 5 \cdot \frac{K}{km} \tag{8.499}$$

Dieser Wert stellt den Mittelwert dar, der übrig bleibt, wenn man den Einfluss kurzzeitiger wetterbedingter Veränderungen (zusätzliche Aufwinde oder Abwinde etc.) durch Mittelung über eine ausreichend lange Zeit eliminiert. Zusammen mit dem experimentell bekannten Wert für den aktuellen Wert des Treibhauseffektes $(33 \cdot K)$ folgt daraus als mittlere Höhe der die IR-Eigenstrahlung emittierenden Schicht der Atmosphäre der Wert

$$z_{eff} \approx \frac{33 \cdot K}{6, 5 \cdot \frac{K}{km}} = 5, 1 \cdot km \tag{8.500}$$

Der Vollständigkeit halber sei angemerkt, dass die Erdatmosphäre die Temperatur von $-18^{\circ}C$ in größeren Höhen noch mehrmals annimmt, erstmals wieder in ca. $35 \cdot km$ Höhe. Dort ist jedoch die Gaskonzentration bereits zu gering, als dass diese Schicht als in relevantem Umfang IR-Strahlung emittierend in Frage käme. Auf die Einzelheiten der strahlungsphysikalischen Gegebenheiten der Erdatmosphäre und deren Auswirkungen auf den Treibhauseffekt werde ich in den Absätzen Die Struktur der Erd-Atmosphäre (S. 978) und Der Zusammenhang zwischen Gaskonzentration und Treibhauseffekt (S. 1014) genauer eingehen.

Eine weitere wichtige Schlussfolgerung aus den in diesem Abschnitt dargelegten Zusammenhängen ist aber auch, dass der als Treibhauseffekt bekannt gewordene Mechanismus die **primäre** Triebkraft für die vertikalen Wärmeströme in der Atmosphäre ist und - wie wir im nachfolgenden Abschnitt genauer diskutieren werden - damit auch für vertikale **Luftströmungen**. Damit aber bestimmt der Treibhauseffekt maßgeblich das globale Wettergeschehen und zwar ganz direkt und nicht etwa erst auf Umwegen z.B. über die geänderte mittlere Oberflächentemperatur der Erde.

Abschließend und zur Verdeutlichung (und weil immer wieder auch von angeblich kompetenter Seite das Gegenteil behauptet wird) betone ich noch einmal: Das als Treibhauseffekt bekannt gewordene Faktum des signifikanten Unterschiedes zwischen der Temperatur der Erdoberfläche und der Temperatur der für die Wärmeabstrahlung in das Weltall relevanten Zone unserer Atmosphäre ist kein ausschließlich optisches Phänomen der Absorption der infraroten Eigenstrahlung der Erdoberfläche. Vielmehr sind in ihm die Gesamtheit der thermodynamischen Prozesse zusammengefasst, die den Wärmetransport bewirken von der Erdoberfläche bis zu der Zone der Atmosphäre, die für die Wärmeabstrahlung in das Weltall verantwortlich ist. Eine unmittelbare Folgerung dieser Aussage ist u.a., dass dieser Mechanismus keinesfalls bereits ein Sättigungsverhalten zeigt, sobald nur die Atmosphäre als ganzes für die relevante IR-Strahlung undurchlässig geworden ist. Vielmehr nimmt der Wärmewiderstand $(k_{At})^{-1}$ auch über diesen Wert hinaus mit der Konzentration an Treibhausgasen ständig zu und ebenso der Abstand dieser Abstrahlungsschicht von der Planetenoberfläche. Entsprechend steigt auch die Temperaturdifferenz zwischen der Planetenoberfläche und dieser für die IR-Abstrahlung relevanten Schicht.

Erste Schlussfolgerungen (-)

Die in diesem Abschnitt gewonnenen Erkenntnisse haben uns unserem Ziel, die Gesetzmäßigkeiten des globalen Klimageschehens und seiner zeitlichen Entwicklung zumindest im Grundsatz zu verstehen, ein gutes Stück voran gebracht, auch wenn wir noch nicht in der Lage sind, die am Anfang dieses Abschnitts 8.7.1 gestellten Fragen vollständig zu beantworten. Insbesondere haben wir die Schlüsselrolle der Planeten-Atmosphäre und ihrer chemischen Zusammensetzung für die sich an der Planetenoberfläche einstellende Temperatur erkannt. Daher steht für uns bereits jetzt außer Frage, dass

- jede signifikante Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Atmosphäre eines Planeten, insbesondere des Gehalts an IR-Strahlung absorbierenden Gasen einen signifikanten Einfluss auf dessen Oberflächentemperatur hat; aber auch dass
- jede signifikante Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit des Planeten insbesondere das Abschmelzen vereister Flächen die Oberflächentemperatur signifikant beeinflusst.

Damit ist uns bereits jetzt klar geworden, dass jeder Versuch, die Relevanz der mit Beginn des technischen Zeitalters ständig anwachsenden anthropogenen Einflüsse auf das globale Klima anzuzweifeln, wissenschaftlich unhaltbar ist. Auf die Frage, warum die Äußerungen vieler Klimaforscher wesentlich vorsichtiger und relativierender klingen oder zumindest von einem Großteil der sog. öffentlichen Meinung so interpretiert werden, werde ich noch mehrfach zurück kommen.

8.7.2 Ein einfaches Modell des globalen Klimas (-)

Als Einstieg in diesen Abschnitt präzisiere ich die von mir gewählte unterschiedliche Verwendung der Begriffe *Klima* und *Wetter*:

Als Wetter bezeichne ich die Beschreibung der aktuellen konkreten Situation auf der Erde: Die Beschreibung der Gebiete mit bzw. ohne Niederschlag, die Dauer und Intensität der direkten Sonneneinstrahlung auf den Erdboden, die damit verbundene Temperaturverteilung am Boden, die auftretenden (bodennahen) Winde etc. . Ebenso gehört die kurz- oder mittelfristige Entwicklung dieser Wettersituation zur Beschreibung des Wetters.

Sobald ich mich dagegen von der Einschränkung auf einen eingeengten zeitlichen und/oder räumlichen Bereich der Betrachtung befreie und mich für die **generellen** Gesetzmäßigkeiten derselben Effekte (Sonneneinstrahlung, Niederschlag, Temperatur, Luftströmung etc.) und ihrer typischen jahreszeitlichen Oszillationen interessiere, werde ich immer von dem *Klima* der Erde oder zumindest einer größeren Region der Erde während einer nicht zu engen Zeitperiode sprechen.

Dieser Terminologie folgend behandle ich in diesem Abschnitt also ausschließlich die Fragestellung des *Klimas* auf der Erde. Um die grundsätzlichen Mechanismen des globalen Klimas herauszuarbeiten, werde ich schrittweise ein Modell dieses Systems entwickeln, das genügend einfach strukturiert ist, um noch alle grundsätzlichen Zusammenhänge erkennen zu können, das aber dennoch bereits die real auftretende Temperaturverteilung auf der Erde und deren jahreszeitliche Entwicklung mit akzeptabler Genauigkeit wiedergibt. Dieses Modell wird uns dann auch in die Lage versetzen, die Empfindlichkeit dieses Systems gegenüber Veränderungen z.B. der Sonneneinstrahlung oder der Zusammensetzung der Atmosphäre zu erkennen und zu quantifizieren.

Das lokale Klimamodell ohne Wärmspeicher (-)

Wir beginnen damit, dass wir die Temperaturverteilung auf der Erdoberfläche berechnen, die sich **ohne** jeglichen horizontalen Temperaturausgleich einstellen würde. Wir diskutieren also eine Modellsituation, in der sich die Temperatur lokal über einen gewissen relativ kurzen Zeitraum der Größenordnung Tage/Wochen ausmittelt, und in der jeder **laterale** Wärmestrom unterbunden ist. Ich werde dieses Modellsystem als das *lokale Klimamodell* bezeichnen. Überdies vernachlässigen wir zunächst auch jeden lokalen jahreszeitlichen Temperaturausgleich, also die lokale Speicherung von Wärme im Sommer und die nachfolgende Abgabe dieser Wärme während der Winterzeit.

Wir gehen also bei der Bilanzierung von Energiezufuhr und -abgabe von der im Absatz *Die Strahlungsbilanz eines Planeten / Treibhauseffekt* (S. 955) diskutierten globalen Betrachtung (s. Gl. 8.487) zu einer ausschließlich lokalen Bilanzierung über. Die an einem Ort der geographischen Breite β auf eine Fläche δA einfallende solare Bestrahlungsstrom beträgt über den Tag gemittelt

$$\langle J_a \rangle_d = \varepsilon_a \cdot J_S \cdot \frac{\delta A \cdot \langle \sin \psi \rangle_d}{\langle \Delta r \rangle^2 \cdot 4\pi}$$
 (8.501)

Die Bedeutung der in dieser Gl. auftretenden Größen entnehmen wir den Absätzen auf S. 955 und auf S. 371. Für die von derselben Fläche δA (gemeint ist von dem zugehörigen Flächenelement δA^* in der für die Abstrahlung in das Weltall relevanten Schicht der Atmosphäre) abgegebene Strahlungsstrom können wir direkt die Gl. 8.488 verwenden,

$$J_e = \varepsilon_e \cdot \sigma \cdot \delta A \cdot \left\langle T_e^4 \right\rangle_d \tag{8.502}$$

Im Gleichgewicht dieser beiden Prozesse gilt daher nun

$$\left\langle T_{e}^{4}\right\rangle_{d} = \frac{\varepsilon_{a}}{\varepsilon_{e}} \cdot \frac{J_{S} \cdot \left\langle \sin\psi\right\rangle_{d}}{\sigma \cdot 4 \cdot \pi \cdot \left\langle \Delta r\right\rangle^{2}} = \frac{\varepsilon_{a}}{\varepsilon_{e}} \cdot T_{ref}^{4} \cdot 4 \cdot \left\langle \sin\psi\right\rangle_{d}$$
(8.503)

$$\langle T_e \rangle_d = T_{ref} \cdot \sqrt{2} \cdot \left(\frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_e} \cdot \langle \sin \psi \rangle_d \right)^{\frac{1}{4}}$$
 (8.504)

 T_{ref} ist wieder die astronomische Referenztemperatur der Erde von ca. +6°C. Wir vergleichen diesen Wert mit dem Wert für die mittlere Oberflächentemperatur der

Das Klima der Erde (-)

Erde, den wir unter Annahme eines globalen Temperaturausgleichs und unter Verwendung eines realistischen Wertes für die Größe $\frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_e}$ errechnet haben (s. Absatz auf S. 955), nämlich

$$\langle T_0 \rangle = T_{ref} \cdot \frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_e} = -18^{\circ}C = 255 \cdot K$$
 (8.505)

Sobald also der Wert von $\langle \sin \psi \rangle_d$ an dem von uns betrachteten Ort (und an dem betrachteten Tag im Jahr) den Wert 0, 25 überschreitet, ist die Oberflächentemperatur in unserem lokalen Modellsystem höher als dieser Wert $\langle T_0 \rangle$ und umgekehrt:

$$\langle \sin \psi \rangle_d \leq 0, 25 \Rightarrow \langle T_e \rangle_d \leq \langle T_0 \rangle$$
 (8.506)

Dabei gilt

$$0 < \langle T_e \rangle_d \le \langle T_0 \rangle \cdot \sqrt{2} \cdot (0, 39786)^{\frac{1}{4}} = \langle T_0 \rangle \cdot 1, 1232$$
(8.507)

Zur Erleichterung des Verständnisses ergänze ich noch eine sehr anschauliche Begründung für das Auftreten des Zahlenwertes 0,25 in der Gl. 8.506: Sie ergibt sich aus dem Verhältnis der Projektionsfläche A_P der Erde, auf die die solare Strahlung senkrecht auftrifft, und der gesamten Oberfläche A der Erde:

$$\frac{A_P}{A} = \frac{\frac{\pi \cdot d^2}{4}}{\pi \cdot d^2} = \frac{1}{4}$$
(8.508)

Wir berücksichtigen nun noch die Auswirkung des Treibhauseffektes: Die in der Gl. 8.504 auftretende Größe $\langle T_e \rangle_d$ ist nämlich noch nicht die lokale Temperatur in Bodennähe, sondern die der darüber gelegenen für die Abstrahlung in das Weltall relevanten Schicht der Atmosphäre. Zur Berechnung des Temperaturunterschiedes ΔT zwischen diesen beiden Temperaturen nehmen wir an, dass auch lokal ein Wärmeleitungsansatz von der Form der Gl. 8.496 gültig ist und dass hierin der Wärmedurchgangskoeffizient k_{At} unabhängig ist von dieser Temperaturdifferenz ΔT . Diese Annahme führt unmittelbar auf die Beziehung

$$\Delta T = \left(\Delta T\right)_0 \cdot \left(\frac{T_e}{\langle T \rangle_0}\right)^4 \tag{8.509}$$

Hierin ist $\langle \Delta T \rangle_0$ die über die Erdoberfläche und über ein Jahr gemittelt auftretende Temperaturdifferenz von aktuell

$$\langle \Delta T \rangle_0 = \langle \langle T_B \rangle_d - \langle T_e \rangle_d \rangle = 33 \cdot K \tag{8.510}$$

Als Berechnungsvorschrift für die mittlere bodennahe Temperatur erhalten wir im Rahmen unseres lokalen Modells daher die Gl.

$$\langle T_B \rangle_d = \langle T_0 \rangle \cdot \sqrt{2} \cdot \left(\langle \sin \psi \rangle_d \right)^{\frac{1}{4}} + 4 \cdot \left(\Delta T \right)_0 \cdot \langle \sin \psi \rangle_d \tag{8.511}$$

Ich weise explizit darauf hin, dass in dieses Modell keinerlei zusätzliche Annahmen oder Parameter aufgenommen worden sind. Wir beschreiben die Situation weiterhin durch lediglich 2 Parameter, nämlich die Größe $\langle T_0 \rangle$, die außer astronomischen Konstanten nur das Verhältnis $\frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_e}$ enthält, und durch die Größe $\langle \Delta T \rangle_0$, die ein Maß für den aktuell wirksamen Treibhauseffekt darstellt.

Wir wollen nun dieses für das lokale Modellsystem erhaltene Ergebnis mit der aktuellen Realität vergleichen. Hierzu habe ich die in diesem Modellsystem an einigen ausgewählten Breitengraden im Laufe eines Jahres auftretenden Temperaturen berechnet, nämlich wieder (vgl. Absatz Jahreszeitliche Variationen des Sonnenhöchststands auf S. 369) für die zu den Orten Caracas (10, 5°N), Bordeaux (44, 82°N) und Archangelsk (64, 50°N) gehörenden Werte. Zur Erleichterung des Vergleichs mit den real auftretenden Werten habe ich jeweils die monatlichen Mittelwerte berechnet,

$$\langle T_B \rangle_m = \langle T_0 \rangle \cdot \sqrt{2} \cdot (\langle \sin \psi \rangle_m)^{\frac{1}{4}} + 4 \cdot (\Delta T)_0 \cdot \langle \sin \psi \rangle_m \tag{8.512}$$

Die für diese Orte geltenden realen mittleren Monatstemperaturen habe ich, ebenso wie alle weiteren in diesem Abschnitt benutzten realen Temperaturwerte, überwiegend der ZDF-Datenbank (www.zdf.de/ZDFwetter/) entnommen. Die Werte der nahe den Polen liegenden Orte entstammen der unter www.klimadaten.de (verantw. Bernd Müller) verfügbaren Datenbank. Hierbei handelt es sich um über die Jahre 1961 bis 1990 gemittelten Werte. Das Ergebnis (Abb. 12) zeigt eine völlig unzureichende



Abb. 12 Über einen Monat gemittelte bodennahe Temperatur an den Orten Caracas, Bordeaux und Archangelsk

(a) gem. lokalem Klimamodell (b) reale aktuelle Messwerte

Übereinstimmung dieses Modells mit der Realität. Dies Aussage bezieht sich insbesondere auf die Temperaturunterschiede zwischen Sommer und Winter. Diese sind in der Realität wesentlich geringer als im Rahmen dieses Modells errechnet wird. Offensichtlich müssen die bisher vernachlässigten, aber bereits angeführten Mechanismen der über einen längeren Zeitraum wirksamen Wärmespeicherung unbedingt berücksichtigt werden. Um die dabei primär relevanten Anteile heraus zu arbeiten, habe ich als nächstes für den gesamten Bereich der Breitengrade die aus dem lokalen Modell resultierende mittlere Temperatur des jeweils heißesten und kältesten Monats sowie die mittlere Jahrestemperatur berechnet. Die Abb. 13 zeigt das Ergebnis zusammen mit den entsprechenden für einige weitere ausgewählte Städte real geltenden Werten. In dem lokalen Klimamodell ist die Temperatur des jeweils heißesten



Abb. 13 Maximale und minimale mittlere Monatstemperatur und Jahresmittelwert als Funktion des Breitengrades

(a) gem. lokalem Klimamodell (b) reale aktuelle Messwerte

Monats nicht etwa am Äquator am höchsten, sondern an den Polen!

Die im Landesinneren gelegenen Orte sind durch Vollkreise markiert und die an der Küste gelegenen mit einem Hohlkreis. Die Auswirkung der unterschiedlichen Höhe der im Landesinneren gelegenen Orte habe ich nicht explizit berücksichtigt, ich habe mich jedoch bemüht, möglichst tief gelegene Orte auszuwählen. Der am höchsten gelegene Ort unter ihnen ist Edmonton/Kanada $(53, 5^{\circ}N)$ mit 670 · m.

Auch in der Darstellung der Abb. 13 ist offensichtlich, dass die jeweils im Sommer bzw. Winter real auftretenden Maximal- bzw. Minimalwerte der über einen Monat gemittelten bodennahen Temperaturen mit zunehmendem Breitengrad immer stärker von den mit unserem sehr einfachen Klimamodell erhaltenen Werten abweichen. Interessanterweise entsprechen jedoch die jeweiligen Jahresmittelwerte zumindest im Bereich mittlerer Breiten schon relativ gut der Realität. Dies ist ein starkes Indiz dafür, dass die Erweiterung unseres Modells um Mechanismen der Wärmespeicherung zumindest in 1. Näherung ebenfalls auf **lokale** Effekte beschränkt werden darf.

Das lokale Klima-Modell mit Wärmespeicher (-)

Wir nehmen daher nun einen über die Erde verteilten Wärmespeicher an, in dem wir aber ebenfalls zunächst jeden lateralen Wärmeaustausch ausschließen. Daher existiert für diesen Speicher eine breitengrad- und zeitabhängige Temperaturverteilung $T_C = T_C(\beta, t)$, wobei die Zeitabhängigkeit durch die Beziehung

$$\frac{dT_C}{dt} = \frac{1}{C} \cdot j_C \tag{8.513}$$

vorgegeben ist. In dieser Formulierung ist j_C die in den Speicher fließende Wärmestromdichte und C ist die Flächendichte der Wärmekapazität dieses Speichers . Für j_C machen wir den Ansatz

$$j_C = k_C \cdot (T_B - T_C) \tag{8.514}$$

Da sich nun die am Erdboden absorbierte Strahlungsstromdichte j_a in die in der Atmosphäre aufsteigende (und letztlich abgestrahlte) und die in den Wärmespeicher eingespeicherte Energiestromdichte aufteilt,

$$j_a = j_e + j_C$$
 (8.515)

erhält die am Erdboden geltende Bilanz der Energiestromdichten die Form

$$\varepsilon_a \cdot \sigma \cdot T_{ref}^4 \cdot 4 \cdot \sin \psi = k_{At} \cdot (T_B - T_e) + k_C \cdot (T_B - T_C)$$
(8.516)

wobei die in dieser Gl. auftretenden Temperaturen über die Gl.-en

$$T_C(t_2) - T_C(t_1) = \frac{1}{C} \cdot \int_{t_1}^{t_2} k_C \cdot (T_B(t) - T_C(t)) \cdot dt$$
(8.517)

$$T_B - T_e = \frac{1}{k_{At}} \cdot \varepsilon_e \cdot \sigma \cdot T_e^4$$
(8.518)

mit einander verknüpft sind. Die in diesen Gleichungen auftretenden Temperaturen und die Größe sin ψ sind immer als über denselben, an dieser Stelle nicht explizit festgelegten ausreichend kurzen Zeitraum gebildete Mittelwerte zu verstehen, vorzugsweise als Mittelwerte über einen Tag. Wir lösen die beiden Gl. 8.516 und 8.518 nach T_B auf und setzen die Ausdrücke einander gleich:

$$\frac{\varepsilon_a \cdot \sigma \cdot T_{ref}^4 \cdot 4 \cdot \sin \psi}{k_{At} + k_C} + \frac{k_{At}}{k_{At} + k_C} \cdot T_e + \frac{k_C}{k_{At} + k_C} \cdot T_C = \frac{1}{k_{At}} \cdot \varepsilon_e \cdot \sigma \cdot T_e^4 + T_e \quad \Rightarrow \\ \frac{1}{k_{At}} \cdot \varepsilon_e \cdot \sigma \cdot T_e^4 + \frac{k_C}{k_{At} + k_C} \cdot T_e = \frac{\varepsilon_a \cdot \sigma \cdot T_{ref}^4 \cdot 4 \cdot \sin \psi}{k_{At} + k_C} + \frac{k_C}{k_{At} + k_C} \cdot T_C \quad (8.519)$$

Das Klima der Erde (-)

Dieses ist eine Gleichung 4. Grades zur Berechnung von T_e (der Temperatur der abstrahlenden Schicht der Atmosphäre) bei vorgegebenen Werten von T_C und $\sin \psi$. Zur weiteren Vereinfachung beziehen wir alle Wärmedurchgangskoeffizienten auf die Stefan-Boltzmann-Konstante σ und erhalten so wieder Größen von der Dimension einer Potenz der Temperatur, in diesem Fall der Dimension $Temperatur^3$,

$$\frac{k_{At}}{\sigma} = \vartheta_{At}^3 \quad ; \quad \frac{k_C}{\sigma} = \vartheta_C^3 \quad ; \quad \frac{k_{At} + k_C}{\sigma} = \vartheta_0^3 \tag{8.520}$$

Im Absatz auf S. 960 haben wir bereits den Zahlenwert für den Wärmedurchgangskoeffizienten k_{At} abgeschätzt (Gl. 8.498). In der Normierung gem. Gl. 8.520 erhält er den Wert

$$\frac{k_{At}}{\sigma} = \vartheta_{At}^3 = 11 \cdot \frac{W}{m^2 \cdot K} \cdot \frac{1}{\sigma} = (579 \cdot K)^3 \tag{8.521}$$

Außerdem verwenden wir die Abkürzung

$$\frac{k_C}{k_{At} + k_C} = \varkappa_C \tag{8.522}$$

 \varkappa_C errechnet sich also unmittelbar aus dem Verhältnis der Wärmedurchgangskoeffizienten von Atmosphäre und Wärmespeicher. Trivialerweise gilt

$$\vartheta_{At}^3 + \vartheta_C^3 = \vartheta_0^3 \tag{8.523}$$

$$\vartheta_C^3 = \varkappa_C \cdot \vartheta_0^3 \tag{8.524}$$

$$\vartheta_C^3 = \vartheta_{At}^3 \cdot \frac{\varkappa_C}{1 - \varkappa_C} \tag{8.525}$$

Dann wird die Gl. $8.519~{\rm zu}$

$$\frac{\varepsilon_e}{\vartheta_{At}^3} \cdot T_e^4 + \varkappa_C \cdot T_e = \frac{\varepsilon_a}{\vartheta_0^3} \cdot T_{ref}^4 \cdot 4 \cdot \sin\psi + \varkappa_C \cdot T_C \tag{8.526}$$

und die Gl. 8.518 erhält die Form

$$T_B = T_e + \frac{\varepsilon_e}{\vartheta_{At}^3} \cdot T_e^4 \tag{8.527}$$

Schließlich führen wir auch noch eine Normierung der Wärmekapazitätsdichte C durch:

$$C^* = \frac{C}{\sigma} \tag{8.528}$$

 C^* hat dann die Dimension $(Temperatur^3 \cdot Zeit)$ und die Gl. 8.517 wird zu

$$T_C(t_2) - T_C(t_1) = \frac{\vartheta_C^3}{C^*} \cdot \int_{t_1}^{t_2} (T_B(t) - T_C(t)) \cdot dt$$
(8.529)

Die Zeitkonstante der Temperatur-Relaxation über diesen Speicher beträgt in dieser Normierung einfach

$$\tau = \frac{C^*}{\vartheta_C^3} \tag{8.530}$$

Wegen der real auftretenden starken Glättung des jährlichen Temperaturverlaufs ist klar, dass diese Zeitkonstante in der Größenordnung liegt von

$$\tau > 30 \cdot d \tag{8.531}$$

Das erweiterte lokale Klimamodell enthält also 2 zusätzliche Parameter, z.B. die Größen ϑ_C und C^* als Kennzahlen für den Wärmedurchgangskoeffizienten und die Wärmekapazität des wirksamen Wärmespeichers. Noch leichter interpretierbar sind die daraus berechenbaren Größen \varkappa_C und τ . Werden sie vorgegeben, kann man über die Gl. 8.526 die Temperatur T_e der Emissionsstrahlung ausrechnen und damit über die Gl. 8.527 auch die Temperatur T_B des Erdbodens. Die Temperatur T_C folgt aus der Integration der Gl. 8.529 und entspricht einer Glättung der jahreszeitlichen Schwankung $T_B = T_B(t)$ der Bodentemperatur. Die mathematische Aufgabe besteht also in der simultanen Lösung des aus den Gl. 8.526, 8.527 und 8.529 bestehenden Systems von Gleichungen mit der periodischen Randbedingung

$$T_C(t) = T_C(t+1 \cdot a) \Rightarrow$$
 (8.532)

$$T_B(t) = T_B(t+1 \cdot a)$$
 (8.533)

$$T_e(t) = T_e(t+1 \cdot a)$$
 (8.534)

Es gilt also, die stationäre Lösung dieses Gleichungssystems zu finden. Anschließend kann man dann die freien Parameter dieser Modellerweiterung, also die Größen \varkappa_C und τ so wählen, dass die errechnete Kurve $T_B = T_B(t)$ möglichst gut angepasst ist an den mittleren realen Temperaturverlauf von Orten, die auf dem für die Rechnung benutzten Breitengrad liegen. Das dann gefundene Ergebnis für \varkappa_C und τ kann man als eine *Messung* dieser Größen interpretieren.

Als erstes Beispiel einer numerischen Lösung dieses Problems zeigt die Abb. 14 den jahreszeitlichen Verlauf der Bodentemperatur für den Breitengrad von Bordeaux. Offensichtlich wird durch die gewählten Parameter

$$\varkappa_C = 0,725 \quad ; \quad \tau = 91, 2 \cdot d \tag{8.535}$$

der relative Verlauf von $T_B = T_B(t)$ bereits recht gut an die real auftretenden Temperaturen angepasst. Als Abweichung verbleibt im wesentlichen eine über das Jahr konstante Temperaturdifferenz δT . Die beste Anpassung erreicht man an dieser Stelle mit einem Wert $\delta T = 6, 7^{\circ}C$. Auf die Interpretation dieser Temperaturdifferenz werde ich noch zurück kommen. An dieser Stelle nehmen wir zunächst als Faktum hin, dass für eine akzeptable Anpassung des lokalen Klimamodells an die Realität die Ergänzung dieses zusätzlichen Fitparameters δT unverzichtbar ist. Nach diesem



Abb. 14 Jahreszeitlicher Verlauf der mittleren Tagestemperatur für den Breitengrad $44,82^{\circ}N$

(a) auf Basis des lokalen Klimamodell mit Wärmespeicherung (b) wie (a), jedoch um $+6,7^{\circ}C$ verschoben

(c) aktuell gültige Werte für Bordeaux

Konzept habe ich für alle Orte, die zur Erstellung der Abb. 13 benutzt wurden, diesen Parametersatz ($\varkappa_C; \tau, \delta T$) berechnet, s. Abb. 15.Die eigentlichen Fitparameter \varkappa_C (als Maß für den Wärmedurchgangskoeffizienten zum Wärmespeicher) und τ (die Zeitkonstante des Wärmespeichersystems) liegen in allen diesen Beispielen in einer ähnlichen Größenordnung, auch ein systematischer Unterschied zwischen den nahe am Meer gelegenen Orten und den im Landesinneren gelegenen Orten ist nicht offensichtlich. Ebenso ist eine Abhängigkeit dieser Parameter von der geographischen Breite nur schwach ausgeprägt; \varkappa_C nimmt mit β geringfügig zu, τ nimmt mit β deutlich ab. Bei höheren Breiten ist also der Kontakt mit dem wirksamen Wärmespeicher verbessert, der Speicher selbst ändert seinen Wert kaum, so dass die Zeitkonstante abnimmt.

Als Orientierung für die nun folgende Diskussion verwenden wir die im Bereich mittlerer Breiten auftretenden Werte,

$$\varkappa_C \approx 0.6 \quad ; \quad \tau \approx 70 \cdot d \quad ; \quad \delta T \approx 7^{\circ} C$$

$$(8.536)$$

Auf Basis dieser Zahlenwerte diskutieren wir die mögliche Lokalisierung dieses von uns postulierten Wärmespeichers. Seine Wärmekapazität pro Flächeneinheit hat die Größenordnung

$$C = \tau \cdot k_C = \tau \cdot k_{At} \cdot \left(\frac{1}{\varkappa_C} - 1\right) = 70 \cdot d \cdot 11 \cdot \frac{W}{m^2 \cdot K} \cdot 0, 67 = 4, 4 \cdot 10^7 \cdot \frac{W \cdot s}{m^2 \cdot K} \quad (8.537)$$



Abb. 15 Zum Angleich des lokalen Klima-Modells an die realen Temperaturen verschiedener Orte optimal geeignete Paramater \varkappa_C , τ und δT

und die ihm zugeordnete Wärmedurchgangszahl beträgt etwa

$$k_C = 11 \cdot \frac{W}{m^2 \cdot K} \cdot \frac{0,6}{1-0,6} = 16, 5 \cdot \frac{W}{m^2 \cdot K}$$
(8.538)

Die **gesamte** Erdatmosphäre hat jedoch eine Wärmekapazität pro Flächeneinheit (s. Kapitel 8.11) von lediglich

$$C_{\text{Atmosph.}} = 6,9 \cdot 10^6 \cdot \frac{W \cdot s}{m^2 \cdot K}$$
(8.539)

also nur 16% des geforderten Wertes. Die Erdatmosphäre scheidet als als mögliche Realisierung dieses für das Weltklima essentiellen Wärmespeichers aus! Als nächstes berechnen wir die Schichtdicke d, die der gesuchte Speicher haben muss, wenn er aus einem homogenen Material besteht mit der Dichte m und der spezifischen Wärmekapazität c:

$$d = \frac{C}{m \cdot c} \tag{8.540}$$

Für Sand und für Wasser ergeben sich die Werte

$$d_{\text{Sand}} = 26 \cdot m \; ; \; d_{\text{Wasser}} = 10, 5 \cdot m$$
 (8.541)

Eine Sandschicht von $26 \cdot m$ Dicke hat jedoch einen Wärmedurchgangskoeffizienten von

$$k_{\text{Sand}}(d = 26 \cdot m) = 0,35 \cdot \frac{W}{m \cdot k} \cdot \frac{1}{26 \cdot m} = 0,013 \cdot \frac{W}{m^2 \cdot k}$$
(8.542)

also noch nicht einmal 0, 1% des geforderten Wertes für den gesuchten Wärmespeicher. Jede sand-ähnliche Schicht scheidet also ebenfalls als Kandidat für den gesuchten
Wärmespeicher aus, aber auch jede Art von Gestein, da dessen wärmespezifische Kenndaten von derselben Größenordnung sind wie die von Sand. Eine Schicht von durchschnittlich mindestens $11 \cdot m$ Wasser kann jedoch nicht nur die geforderte Wärmekapazität aufbringen sondern auch den geforderten Wärmedurchgangskoeffizienten, allerdings nicht allein über den Mechanismus der Wärmeleitung, wohl aber mit Hilfe von Konvektionsströmen. Wir kommen also zu dem Schluss, dass es nur die Weltmeere sein können, die den Hauptbeitrag zu dem global verteilten Wärmespeicher leisten, dessen Existenz von uns empirisch ermittelt wurde. Wie wir durch unsere numerischen Rechnungen gelernt haben, ist die quantitative Auswirkung dieses Speichers auf das mittlere Klima an einem Ort auf der Erde jedoch zumindest in 1. Näherung unabhängig davon, ob dieser Ort am Meer gelegen ist oder z.B. $1000 \cdot km$ landeinwärts. Wir müssen also schließen, dass die in der Atmosphäre entlang der Breitengrade ablaufenden thermischen Ausgleichströme notwendig und ausreichend sind, um die Auswirkungen der Wärmespeicherung durch die Ozeane weitgehend gleichmäßig entlang der Breitengrade zu verteilen. Die für die Wärmespeicherung relevante mittlere Wasserschichtdicke ist dann entsprechend dem Anteil der Meeresflächen an der Gesamtoberfläche der Erde um den Faktor $\frac{1}{0.71}$ vergrößert anzusehen. Auf die daraus resultierende mittlere Struktur der atmosphärischen Strömungen werde ich im Absatz Atmosphärische Prozesse des Wärmetransports (S. 985) eingehen.

Die bisher ausschließlich aus numerischen Gründen eingeführten Temperaturdifferenzen δT zwischen der aus dem lokalen Klima-Modell errechneten und der real vorhandenen Bodentemperatur interpretieren wir als die Auswirkung der bisher nicht berücksichtigten thermischen Ausgleichströme **entlang der Längengrade**, also vom Äquator in Richtung der Pole. Die Erweiterung unseres lokalen Klima-Modells zur Erfassung dieser Ausgleichsströme ist Gegenstand des nun folgenden Absatzes.

Das 1-dimensionale globale Klima-Modell (-)

In diesem Absatz werde ich das bisherige Klima-Modell derart erweitern, dass auch die lateral, d.h. entlang der Längengrade vom Äquator zu den beiden Polen fließenden Wärmeströme erfasst werden. Auf Grund der bisher erzielten numerischen Ergebnisse sehe ich es für zulässig an, hierbei die senkrecht dazu, also entlang der Breitengrade ablaufenden thermischen Ausgleichströme nicht explizit zu berücksichtigen. Wir werden also voraussetzen, dass die am Klimageschehen beteiligten Schichten der Weltmeere und die Atmosphäre sich einander innerhalb der von uns betrachteten Zeiträume jeweils über eine Breitengradzone hinweg ausgeglichen haben, so dass ihr aktueller Zustand durch eine gemeinsame (z.B. über einen Tag gemittelte) Bodentemperatur T_B und eine ebenfalls gemeinsame Speichertemperatur T_C beschrieben werden kann. Dagegen soll jedoch die Abhängigkeit vom Breitengrad explizit berücksichtigt werden. Im Rahmen dieses Modells beschreiben wir also den aktuellen Zustand des Klimasystems am Tag d durch die Funktion

$$T_C = T_C(\beta, d) \tag{8.543}$$

Aus dieser resultiert dann über die Modellparameter, die in den Gleichungen des Modells enthalten sind, die Funktion

$$T_B = T_B(\beta, d; T_C) \tag{8.544}$$

Neben der Zeitkoordinate d tritt dann in diesen Funktionen nur 1 Ortskoordinate auf, die geographische Breite β . In diesem Sinne ist die Wortwahl *1-dimensional* im Titel dieses Absatzes zu verstehen.

Die den lokalen Zusammenhang zwischen den Größen T_B , T_C und T_e beschreibenden Gl.-en 8.501, 8.502, 8.514, 8.527 und 8.529 bleiben weiterhin gültig. Wir schreiben sie nun in der Form

$$j_a(\beta, d) = \frac{\delta J_a}{\delta A} = \varepsilon_a \cdot 4 \cdot \sigma \cdot T_{ref}^4 \cdot \langle \sin \psi(\beta, d) \rangle_d \qquad (8.545)$$

$$j_e(\beta, d) = \frac{\delta J_e}{\delta A} = \varepsilon_e \cdot \sigma \cdot \left\langle T_e^4(\beta, d) \right\rangle_d \tag{8.546}$$

$$j_C(\beta, d) = \vartheta_C^3 \cdot \sigma \cdot (T_B(\beta, d) - T_C(\beta, d))$$
(8.547)

$$T_B(\beta, d) = T_e(\beta, d) + \frac{\varepsilon_e}{\vartheta_{At}^3} \cdot T_e^4(\beta, d)$$
(8.548)

$$T_{C}(\beta, t_{2}) - T_{C}(\beta, t_{1}) = \frac{\vartheta_{C}^{3}}{C^{*}} \cdot \int_{t_{1}}^{t_{2}} (T_{B}(\beta, t) - T_{C}(\beta, t)) \cdot dt$$
(8.549)

Bei der Aufstellung der Energiestrombilanz berücksichtigen wir nun zusätzlich den jeweils zum Pol gerichteten lateralen Wärmestrom $J_l(\beta, d)$. Unter dieser Größe wollen wir den gesamten Wärmestrom verstehen, der den jeweils betrachteten Breitengrad β senkrecht durchdringt. $J_l(\beta, d)$ hat also die Dimension $\frac{Energie}{Zeit}$. Sodann beziehen wir diese Größe auf die (entlang des Breitengrads verlaufende) Längeneinheit und erhalten die Größe $j_l(\beta, d)$ von der Dimension $\frac{Energie}{Zeit \cdot Länge}$ mit der Eigenschaft

$$J_l(\beta, d) = \int_{\text{Breitenkreis}} j_l(\beta, d, l) \cdot dl$$
(8.550)

Da wir jedoch im Rahmen unseres Modells diese Stromdichte $j_l(\beta, d)$ als über den Breitenkreis gleichmäßig verteilt annähern, gilt einfach

$$J_{l}(\beta, d) = 2 \cdot \pi \cdot R \cdot \cos \beta \cdot j_{l}(\beta, d)$$

$$R : \text{Erdradius}$$
(8.551)

Nun gehen wir aber auf Grund der bereits erzielten numerischen Ergebnisse davon aus, dass dieser Ausgleichsstrom im wesentlichen innerhalb des globalen Wärmespeichers

974

Das Klima der Erde (-)

abläuft. Daher machen wir für die Größe $j_l(\beta, d)$ (aber nicht etwa für $J_l(\beta, d)$) den Ansatz

$$j_l(\beta, d) = \alpha_C \cdot \frac{\partial T_C(\beta, d)}{\partial \beta} \cdot \frac{d\beta}{dz} = \frac{\alpha_C}{R} \cdot \frac{\partial T_C(\beta, d)}{\partial \beta}$$
(8.552)

z: die entlang eines Längengrades zum Pol weisende Ortskoordinate

Wir zählen j_l positiv, wenn der Energiestrom in der positiven Richtung von β verläuft. Die auf diese Weise definierte Größe α_C ist der für diesen lateralen Wärmestrom relevante Wärmewiderstand des Wärmespeichers C.

Die 3 Energieströme j_a , j_e und j_C werden nun von außen in das Flächenelement δA der Erdoberfläche eingebracht bzw. fließen nach außen ab. Der Energiestrom j_l dagegen verläuft innerhalb der Erdoberfläche. Die Energieerhaltung führt also in diesem Fall auf die Bedingung

$$j_a - j_e - j_C + div^{(\beta)}j_l = 0 ag{8.553}$$

Die mit $div^{(\beta)}j_l$ bezeichnete Größe ist der Energiestromeintrag pro Flächenelement δA (!) innerhalb der betrachteten Breitengradzone $\beta = const$. Wir erhalten diese, indem wir die Stromdichte $j_l(\beta, d)$ entlang eines Breitengrades integrieren, die vollständige Änderung dieser Größe bestimmen und danach wieder auf die Länge des Breitenkreises beziehen:

$$div^{(\beta)}j_{l} = \frac{d}{d\beta} \left(2 \cdot \pi \cdot R \cdot \cos\beta \cdot j_{l}(\beta, d)\right) \cdot \frac{1}{R} \cdot \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot R \cdot \cos\beta}$$
$$= \left(\cos\beta \cdot \frac{\partial j_{l}(\beta, d)}{\partial\beta} - \sin\beta \cdot j_{l}(\beta, d)\right) \cdot \frac{1}{R \cdot \cos\beta}$$
$$= \frac{1}{R} \cdot \left(\frac{\partial j_{l}(\beta, d)}{\partial\beta} - \tan\beta \cdot j_{l}(\beta, d)\right)$$
(8.554)

Setzen wir den Ansatz der Gl. 8.552 in die Gl. 8.554 ein, so erhalten wir

$$div^{(\beta)}j_l = \frac{\alpha_C}{R^2} \cdot \left(\frac{\partial^2 T_C(\beta, d)}{\partial \beta^2} - \tan\beta \cdot \frac{\partial T_C(\beta, d)}{\partial \beta}\right)$$
(8.555)

Auch an dieser Stelle beziehen wir diesen Wärmeleitungsparameter wieder in geeigneter Weise auf die Stefan-Boltzmann-Konstante σ und erhalten so erneut eine Größe von der Dimension $Temperatur^3$,

$$\frac{\alpha_C}{R^2 \cdot \sigma} = \vartheta_l^3 \tag{8.556}$$

Setzen wir sodann die Gl.-en 8.545, 8.546, 8.547 und 8.554 in die Gl. 8.553 ein und verwenden dabei wieder die Größen ϑ_0^3 und \varkappa_C (s. Gl. 8.520 und 8.522) sowie den Ausdruck

$$\varkappa_l = \frac{\vartheta_l^3}{\vartheta_0^3} \tag{8.557}$$

so erhalten wir nach einigen Umformungen

$$\frac{\varepsilon_e}{\vartheta_{At}^3} \cdot T_e^4 + \varkappa_C \cdot T_e = \frac{\varepsilon_a}{\vartheta_0^3} \cdot T_{ref}^4 \cdot 4 \cdot \langle \sin \psi \rangle + \varkappa_C \cdot T_C + \varkappa_l \cdot \left(\frac{\partial^2 T_C}{\partial \beta^2} - \tan \beta \cdot \frac{\partial T_C}{\partial \beta}\right)$$
(8.558)

also wieder die Gl. 8.526, jedoch nun ergänzt um den Term, der den lateralen Wärmestrom beschreibt. Da während eines Berechnungsschrittes (für den Tag d) die Werte $\langle \sin \psi \rangle$ und $T_C(\beta)$ und damit auch deren Ableitungen als vorgegeben anzusehen sind, ist die Gl. 8.558 weiterhin eine Gleichung 4. Grades zur Berechnung der Temperatur T_e . Im Anschluss daran kann dann T_B mit Hilfe der Gl. 8.548 berechnet werden. Der nachfolgende Rechenschritt (für den Tag $d + \delta d$) beginnt dann mit der Berechnung von T_C über die Gl. 8.549. Die numerische Lösung des Gleichungssystems kann also nach einem weitgehend analogen Schema ablaufen wie bei dem lokalen Klimamodell. Es macht jetzt nur keinen Sinn mehr, isoliert für einen bestimmten Breitengrad nach einer stationären, d.h. sich mit der Periode von $1 \cdot y$ periodisch wiederholenden Lösung des Gleichungssystems zu suchen. Vielmehr muss die iterative Lösung dieses Gleichungssystems simultan für alle Breitengrade erfolgen, da die Temperaturwerte für die verschiedenen Breitengrade jetzt über die Gl. 8.555 mit einander verknüpft sind.

An dieser Stelle ist es angebracht, die unterschiedliche physikalische Bedeutung der beiden Parameter k_C (bzw. dessen normierte Version ϑ_C^3) und α_C (bzw. deren normierte Version ϑ_l^3) des Wärmespeichers in unserem Klimamodell herauszustellen: k_C quantifiziert die integrale Auswirkung aller thermischen Ausgleichsprozesse, durch die der zu einem bestimmten Breitengrad gehörende und für die Strahlungsprozesse relevante Teil der Erdoberfläche mit dem auf demselben Breitengrad lokalisierten Wärmespeicher verknüpft ist. In der Realität sind dies primär die Austauschprozesse zwischen der Meeresoberfläche und der darüber liegenden Luftschicht sowie die daraus resultierenden entlang der Breitengrade verlaufenden Luftströmungen. k_C quantifiziert also den dominierenden Anteil des atmosphärischen Wettergeschehens auf der Erde.

 α_C hingegen quantifiziert die in Richtung der Pole laufenden Wärmeströmungen innerhalb der Weltmeere, also insbesondere die vom Äquator in Richtung der Pole verlaufenden Ströme warmen Wassers und/oder die in entgegengesetzter Richtung verlaufenden Kaltwasser-Strömungen. α_C fasst also die klimatischen Auswirkungen aller Meeresströmungen in einer Zahl zusammen.

(XXX: Der diese numerischen Rechnungen beschreibende Text und die zugehörigen Abb. sind noch nicht verfügbar.)

Ich fasse die durch die numerischen Simulationsrechnungen gewonnenen bzw. vertieften Erkenntnisse über die aktuell dominierenden Mechanismen des Wärmetransports im Klimasystem der Erde zusammen:

Der jahreszeitliche Verlauf der globalen Temperaturverteilung wird primär durch die Gegebenheiten der Strahlungsabsorption und -emission bestimmt, zusätzlich aber insbesondere durch die Wärmespeicherfunktion der Weltmeere geglättet,

Das Klima der Erde (-)

und zwar sowohl bzgl. der jahreszeitlichen Oszillationen als auch bzgl. der Temperaturunterschiede zwischen den zu unterschiedlichen Breitengraden gehörenden Bereichen der Erdoberfläche. Die für diese Glättungsfunktion entscheidenden Wärmetransfer-Koeffizienten der Wärmetransportprozesse werden primär durch die aktuell vorherrschenden Strukturen der Meeresströmungen vorgegeben. Gleichzeitig beeinflussen sie auch in gewissem Umfang die effektive Wärmekapazität dieses Speichers. Insgesamt betrachtet bewirken die Meeresströmungen insbesondere einen Wärmetransport entlang der Längengrade, also von den Tropen-Regionen zu den Bereichen höherer Breitengrade.

Die atmosphärischen Wärmetransportprozesse verlaufen primär entlang der Breitengrade. Sie sorgen für einen weitgehenden Ausgleich zwischen den meeresnahen und den inneren Bereichen der Kontinente. Der noch verbleibende Rest an klimatischen Unterschieden zwischen diesen beiden Bereichen ist dann der viel zitierte Unterschied zwischen *Meeres*- und *Kontinental-Klima*.

Eine Verstärkung des Treibhauseffektes ist zunächst eine Abnahme des vertikalen Wärmetransport-Koeffizienten der Atmosphäre und damit eine Zunahme der Temperatur an der Erdoberfläche. Direkt damit verknüpft ist eine vertikale Ausdehnung aller wetterrelevanten Schichten der Atmosphäre, einerseits wegen der starken Temperaturausdehnung aller Gase, andererseits wegen der nun in größere Höhen verschobenen Schicht, bei der die Konzentration an Treibhausgasen den für die Strahlungsemssion erforderlichen ausreichend niedrigen Absolutwert erreicht hat. Damit verbunden ist eine Abnahme der Relevanz der Gebirge auf die Strukturen des aktuellen Wetters und seiner zeitlichen Entwicklung. Außerdem nimmt die Entropieproduktion $\frac{dE}{dt} \cdot \Delta T$, die mit dem vertikalen Transport der eingestrahlten Wärme in die Abstrahlungsschicht verbunden ist, entsprechend der erhöhten Temperaturdifferenz zu. Diese Entropieproduktion aber ist der primäre Motor für das gesamte globale Wettergeschehen. Eine erste und unmittelbare Folge dieser Zunahme des globalen Wettergeschehens ist eine Abnahme der mittleren Temperaturunterschiede entlang der Breitengrade. Zwangsweise wird aber auch die Strukturierung des globalen Wettergeschehens großräumiger. D.h. es bilden sich häufiger als zuvor ausgedehnte Hochdruck- und Tiefdruckbereiche aus, die einen wesentlich größeren Teil eines Kontinents überstreichen als früher üblich. Ergebnis sind nicht nur besonders häufige und heftige Unwetter, sondern auch besonders starke örtliche und zeitliche Schwankungen des Wetterablaufs: dieselbe Region, die während einiger Wochen oder Monate unter einer extrem heißen und trockenen Periode gelitten hat, kann im Anschluss daran oder auch etwa zur selben Zeit im darauf folgenden Jahr durchaus von einer viel zu kalten und mit sintflutartigen Regenfällen durchzogenen Periode überrascht werden.

Damit habe ich aber genau diejenigen Veränderungen beschrieben, die jeder, der das reale Wettergeschehen aufmerksam verfolgt, seit zumindest 20 Jahren als sich kontinuierlich verstärkenden Prozess beobachten kann.

8.7.3 Die Struktur der Erd-Atmosphäre (-)

Unser Planet Erde ist von einer als Atmosphäre (von $\alpha \tau \mu o \sigma$ (griech.) Luft, Dampf und $\sigma \varphi \alpha \iota \rho \alpha$ (griech.) Kuqel) bezeichneten Gashülle umgeben, deren Masse nur knapp $1 \cdot ppm$ der Gesamtmasse der Erde ausmacht. Sie besteht im wesentlichen aus Stickstoff (N_2) und Sauerstoff (O_2) sowie geringen Mengen an Edelgasen. Dazu kommen einige Beimengungen in relativen Massen-Konzentrationen unter 1% (Kohlendioxid, Methan, Ozon etc.), die aber trotz dieser geringen Konzentrationen insbesondere für die auf der Erdoberfläche ablaufenden biologischen Prozesse von essentieller Bedeutung sind. Die Gesamtmenge des in der Atmosphäre enthaltenen Stickstoffs ist seit $3 \dots 3, 5 \cdot 10^9 \cdot y$ nahezu konstant geblieben. Der heute in der Atmosphäre enthaltene Sauerstoff ist primär das Ergebnis der natürlichen Photosythese einerseits sowie des Abbaus von Sauerstoff durch die Atmung der Tiere sowie anderer natürlicher Prozesse andererseits. Daher unterlag der relative Anteil an Sauerstoff in der Atmosphäre im Verlauf der erdgeschichtlichen Entwicklung deutlichen Schwankungen. Insbesondere war vermutlich die Erdatmosphäre in der Frühphase der Erdentwicklung weitgehend frei von Sauerstoff, bis dann etwa vor $2, 5 \cdot 10^9 \cdot y$ die Photosynthese einsetzte. Die aktuell gültigen Zahlenwerte für die globale Zusammensetzung der Atmosphäre zeigt die nachfolgende Tabelle: (Quelle: [2] aus Heft 15)

		$M/M_{\rm Atmosph.}$	$\langle z \rangle / \mathrm{km}$
Stickstoff	N_2	0,75518	8,2
Sauerstoff	O_2	0,23135	7,2
Argon	Ar	$1,288\cdot 10^{-2}$	5,8
Helium	He	$7, 2 \cdot 10^{-3}$	58
Kohlendioxid	CO_2	$5,8\cdot10^{-4}$	5,2
Methan	CH_4	$9,7 \cdot 10^{-3}$	14, 3
Lachgas	N_2O	$4,8 \cdot 10^{-3}$	
Ozon	O_3		

Ich vermeide auch an dieser Stelle die in der Literatur in diesem Zusammenhang häufig zu findende Angabe von *Volumenanteilen*, s. die Anmerkungen am Ende des Abschnitts 8.1.10. Die in dieser Tabelle enthaltenen Daten gelten für die sog. *trockene* Atmosphäre, bei der das in ihr enthaltene Wasser noch **nicht** berücksichtigt worden ist. Grund für diese von mir gewählte sequentielle Vorgehensweise ist, dass im Gegensatz zu den übrigen Bestandteilen der Erd-Atmosphäre das Wasser nicht mehr als ideales Gas behandelt werden darf, insbesondere da es sich mit den übrigen in der Atmosphäre vorhandenen Gasen nicht mehr in beliebiger Konzentration durchmischt. Vielmehr beträgt der Sättigungs-Druck von Wasser bei den in der Atmosphäre auftretenden Temperaturen maximal einige % des Gesamtdrucks. Es empfiehlt sich daher, das in der Atmosphäre enthaltene Wasser bei jeder konkreten Fragestellung separat zu behandeln. Global gemittelt beträgt der relative Massenanteil an Wasser in der Atmosphäre etwa 0, 25%.Eine präzise Angabe dieses Wertes ist kaum möglich, da der Wassergehalt der Atmosphäre keine konstante oder auch nur annähernd stationäre Größe ist, und zwar weder integral noch in seiner vertikalen und horizontalen Verteilung. Wohl ist er in 1. Näherung durch die Temperatur der oberflächennahen Schichten der Weltmeere bestimmt sowie durch das vertikale Temperaturprofil der Atmosphäre. Wegen der ständig vorherrschenden Luftbewegungen stellt sich jedoch das thermodynamische Gleichgewicht bzgl. des freien Teilchenaustauschs zwischen der Luft und der Meeresoberfläche i.a. nicht ein, vielmehr bleibt die sog. relative Luftfeuchtigkeit in vielen Bereichen der Atmosphäre deutlich unter $100 \cdot \%$. Insgesamt betrachtet und bewertet macht es keinen Sinn und ist in konkreten Fällen sogar irreführend, den Wassergehalt als unabhängige, im Prinzip von außen vorgebbare Größe des physikalischen Systems Atmosphäre anzusehen. Vielmehr stellt sich dieser bei Vorgabe der übrigen Parameter von Atmosphäre und Erdoberfläche von selbst ein.

Wir benutzen nun die bereits im Absatz Die Verteilung von Gasen in der Atmosphäre (S. 398) hergeleitete sog. barometrische Höhenformel, um eine 1. Vorstellung von der vertikalen Ausdehnung und Struktur der Atmosphäre zu gelangen. D.h. wir machen die vereinfachende Annahme, dass die Lufttemperatur sich mit dem Abstand von der Erdoberfläche **nicht** ändert, lassen also den in den voraus gegangenen Abschnitten ausführlich diskutierten vertikalen Wärmetransport außer acht. Ebenso vernachlässigen wir jede Art von vertikalem Massestrom in der Atmosphäre. In dieser Näherung gilt für jedes in der Atmosphäre enthaltene Gas und unabhängig von der jeweiligen Konzentration der übrigen Gase (!) die Gl. 3.1059

$$p_i = p_i(z=0) \cdot e^{-\frac{i\hbar \cdot g \cdot z}{\kappa \cdot T}} \tag{8.559}$$

Setzen wir für diese Rechnung als mittlere Temperatur der Atmosphäre in ihrem unteren Bereich den Mittelwert aus der Bodentemperatur von $+15^{\circ}C$ und der für die IR-Abstrahlung relevanten Temperatur von $-18^{\circ}C$ an, so erhalten wir für die verschiedenen Gase als deren *typische vertikale Ausdehnung* (Gl. 3.1062) die in die obige Tabelle bereits eingetragenen Werte. Der überwiegende Anteil der in der Atmosphäre enthaltenen Masse ist also in einer bodennahen Schicht der Größenordnung 6 ... $8 \cdot km$ konzentriert. Im Vergleich zur Gesamtausdehnung der Erde ($d \approx 13.000 \cdot km$) entspricht dies nur einer extrem dünnen (und daher evtl. auch leicht (zer-)störbaren ?) Umhüllung. Die Abb. 16 gibt einen sehr unmittelbaren Eindruck von diesen Größenverhältnissen. Die vertikale Ausdehnung der Atmosphäre zeigt sich in dieser Aufnahme als dünne, streuende Schicht am oberen Horizont des Ausschnitts der Erdoberfläche.

Innerhalb dieser Schicht verändert sich die relative molekulare Zusammensetzung nur geringfügig. Diese Aussage gilt um so mehr, als die Abschätzung über die barometrische Höhenformel nur die sich im thermodynamischen Gleichgewicht einstellende Konfiguration berechnet, während in der Realität durch die zusätzlich ständig vorhandenen vertikalen Masseströme eine zusätzliche Durchmischung und damit verbunden eine weitere Vereinheitlichung in der relativen chemischen Zusammensetzung stattfindet.



Abb. 16 A danish perspective: Blick von der International Space Station ISS auf Nord-Europa (26.02.2003) (Quelle: NASA image gallery www.nasa.gov/multimedia/image gallery/image feature 458.html)

Diese über die Gl. 3.1059 in ihrer Dicke abgeschätzte Schicht der Atmosphäre ist weitgehend mit der von den Meteorologen als Troposphäre (von $\tau \rho o \pi \eta$ (griech.) Wende, Kehre) bezeichneten Schicht identisch. Diese reicht definitionsgemäß vom Erdboden bis zur sog. Tropopause, also derjenigen Zone, bis zu der die thermisch bedingten vertikalen Luftströmungen reichen. Diese Tropopause verläuft über den Polen in etwa $8 \cdot km$ Höhe, über den Tropen in etwa $18 \cdot km$. Oberhalb der Tropopause gibt es nahezu keine vertikalen oder horizontalen Masseströme mehr. In der sog. Nullschicht direkt unterhalb der Tropopause verlaufen die zur Massenerhaltung notwendigen horizontalen Ausgleichsströme zwischen den mit Fallwinden verknüpften bodennahen Hochdruck- und den mit Aufwinden verknüpften bodennahen Tiefdruckgebieten. Wegen der in diesen Höhen bereits deutlich reduzierten Massendichte sind die Geschwindigkeiten dieser meist als jet stream bezeichneten Luftströmungen entsprechend höher. Werte von etwa $400 \cdot \frac{km}{h}$ sind keine Seltenheit. Die bis zu einer Höhe von 1000 bis $1500 \cdot m$ reichende Schicht der Atmosphäre, in der die Luftströmung wesentlich durch die Reibungsverhältnisse mit dem Boden beeinflusst wird, wird in der Meteorologie als *Reibungsschicht* oder *Peplosphäre* bezeichnet. Sie gilt als in besonderem Maße relevant für das lokale Wettergeschehen.

Es sei noch angemerkt, dass das über die Gl. 8.559 abgeschätzte vertikale Druckprofil derart gut mit dem realen im Mittel in der Atmosphäre auftretenden Profil übereinstimmt, dass man sich bei der Festlegung einer *Norm-Atmosphäre* ([23]) für messtechnische Zwecke weitgehend an diese Abschätzung angelehnt hat. Für den Bereich der Troposphäre setzt man einen konstanten Temperaturgradienten von

$$\frac{dT}{dz} = -6, 5 \cdot \frac{K}{km} \tag{8.560}$$

an und berechnet mit seiner Hilfe und der differenziellen Form der Gl. 8.559 das Höhenprofil p = p(z). Das Ergebnis zeigt die Abb. 17.



Abb. 17 Mittlerer relativer Druck- und Temperaturverlauf in der Troposphäre (gem. DIN ISO 2533)

In den höheren Schichten der Atmosphäre überwiegen dann immer mehr die leichteren Bestandteile (He, H_2) sowie Bestandteile, die erst durch photochemische Prozesse in diesen Höhen entstehen, insbesondere O_3 .

Wir wenden uns nun den strahlungsphysikalischen Eigenschaften der Atmosphäre, insbesondere der Troposphäre zu. In Zusammenhang mit dem globalen Klima interessiert uns primär deren optische Absorption in dem von der solaren Einstrahlung einerseits und der Eigenstrahlung der Erdoberfläche andererseits gefüllten Spektralbereich. Dieses sind die Bereiche $300 \cdot nm$ bis $800 \cdot nm$ sowie $5 \cdot \mu m$ bis $30 \cdot \mu m$, s. Abb. 18. In diesem Spektralbereich dominiert als Mechanismus der Strahlungsabsorption die Anregung von Molekülschwingungen (s. Abschnitt 7.13.3 (XXX: präzisieren). Wir können also davon ausgehen, dass Gase aus rotations-symmetrischen Molekülen keinen Beitrag zur optischen Absorption in diesem Bereich leisten, also insbesondere nicht die Hauptbestandteile der Atmospohäre N_2 und O_2 sowie die Edelgase. Die optische Absorption der Luft in diesem Spektralbereich wird also durch die Konzentration an bestimmten Verunreinigungen bestimmt, insbesondere durch die Gase H_2O , CO_2 , CH_4 , N_2O . Die Abb. 18 zeigt den Beitrag dieser Gase zur Absorption der Atmosphäre unter Annahme der bereits in der o.a. Tabelle angegebenen Konzentrationen.Wie wir bereits mehrfach angeführt haben, bestimmt diese chemische Zusammensetzung der Atmosphäre den Zahlenwert des Treibhauseffektes. Wie genau jedoch dieser Zusammenhang

$$\Delta T_{Tr} = \Delta T_{Tr}(n_{CO_2}; n_{CH_4}; ...)$$
(8.561)

aussieht, ist eine nicht leicht zu beantwortende Frage. Wir werden ihr in einem eigenen Absatz (S. 1014) nachgehen. Dabei wird sich heraus stellen, dass nicht nur im Bereich der Absorptionsmaxima und ihrer Flanken, sondern sogar in den Bereichen minimaler Absorption der genaue Zahlenwert dieser Absorption von signifikantem Einfluss auf den sich letztlich ergebenden Wert ΔT_{Tr} ist.

(XXX: Der weitere Text des Absatzes *Die Struktur der Erdatmosphäre* ist noch nicht verfügbar. Danach folgt:)

Ich komme nun noch einmal auf die Relevanz des Wassergehalts der Atmosphäre für den Treibhauseffekt zurück: Betrachtet man ausschließlich die strahlungsspektroskopischen Kenndaten der verschiedenen Treibhausgase, so kommt man zu dem Schluss, dass bei der aktuell geltenden Zusammensetzung der Atmosphäre der Wassergehalt etwa $61 \cdot \%$ des aktuellen Treibhauseffektes bewirkt und das CO_2 (nur) etwa $20 \cdot \%$. Diese Zahlen können nun leicht dahin gehend (fehl-)interpretiert werden, dass der CO_2 -Gehalt von lediglich untergeordneter Bedeutung für den Treibhauseffekt sei. Diese Argumentation geht jedoch an der realen Wirkungskette vorbei: Wie bereits zu Beginn dieses Absatzes erläutert, ist der Wassergehalt der Atmosphäre eine abhängige Variable dieses Systems. Enthält die Atmosphäre nahezu keine Treibhausgase, sinkt zum einen die Temperatur der Erdoberfläche, und zum anderen erfolgt die Energieabstrahlung in das Weltall direkt von der Erdoberfläche aus. Für einen vertikalen Luftstrom und alle damit verbundenen Mechanismen (Verdunstung von Wasser, Wolkenbildung etc.) steht also keine Energie mehr zur Verfügung (s. auch Absatz S. 1000). Beide Effekte führen zu einer deutlichen Abnahme des Wassergehaltes der Atmosphäre und damit zu einer weiteren Reduzierung des Treibhauseffektes. Letztlich ist also der gesamte Beitrag des Wassers zum Treibhauseffekt ebenfalls den übrigen Treibhausgasen als den primären Verursachern zuzuschlagen.

Wolken (-)

Wolken entstehen, wenn Teile der Atmosphäre infolge von Ausgleichsprozessen in einen Zustand gebracht werden, in dem die lokale Wasserkonzentration die für die aktuellen Werte (T, p) geltende Sättigungskonzentration (s. Abschnitt 8.1.14) übersteigt. Dann fällt das überschüssige Wasser in Form kleiner flüssiger Tropfen oder fester Mikrokristalle aus. Diese Teilchen haben typisch folgende Größe:

Wassertropfen in Wolken:
$$D \approx 2 \dots 10 \cdot \mu m$$
(8.562)in Regenwolken: $D \leq 2 \cdot mm$ (8.563)





(b) Beitrag der Treibhausgase CO_2 , CH_4 und N_2O zur Absorption der Atmosphäre

Führen die an dieser Stelle herrschenden Luftströmungsverhältnisse dazu, dass diese Feinstteilchen mit im Vergleich zur umgebenden Luft erhöhter Dichte nicht zum Boden absinken, sondern auf derselben Höhe verbleiben oder gar weiter steigen, bezeichnen wir diese Struktur als *Wolke*. Findet dieser Prozess unmittelbar über dem Erdboden statt, bezeichnen wir diese *bodennahe Wolke* als *Nebel*. Eine Wolke kann nach ihrer Entstehung als ganzes von lateralen Winden erfasst und in andere Bereiche getrieben werden. Ist die relative Feuchtigkeit (s. wieder Abschnitt 8.1.14) der an dieser Stelle stationär vorhandenen Luft wieder deutlich geringer, z.B. weil diese Luft wärmer ist, löst sich die Wolke wieder auf. Gelangt die Wolke dagegen an eine Stelle mit deutlich kälterer Luft, ist die Wolke noch stärker übersättigt und sie regnet ihre Feuchtigkeit aus.

Insbesondere an heißen Tagen im Sommer auftretende lokal begrenzte Erwärmungen z.B. über Wiesenflächen (s. hierzu auch Absatz ab S. ??) führen zu starken lokalen Aufwinden von stark erwärmter feuchter Luft. Sobald sich diese Luft in entsprechender Höhe ausreichend abgekühlt hat, wird der Taupunkt unterschritten und es bilden sich Wolken mit typischer Struktur, nämlich die *Cumulus-Wolken* (Abb. 19). Wegen des wohl definierten Taupunktes ist deren untere Abgrenzung meist sehr



Abb. 19 Typische Beispiele einer Cumuluswolke

(a) in den Bergen über einer sonnenbeschienenen Wiese am Stellihorn im Wallis (Quelle: Dieses Bild basiert auf dem Bild wallis_stellihorn aus der freien Enzyklopädie Wikipedia und steht unter der GNU-Lizenz für freie Dokumentation; der Urheber dieses Bildes ist M.Klüber.)

(b) über einer sonnenbeschienenen Warmwasserfläche; hier über der Meerenge zwischen den karibischen Inseln Nevis und Montserrat, aufgenommen am 24.11.2013 vom Sonnendeck der Star Clipper

(Quelle: Aufnahme des Autors)

scharf und außerdem horizontal orientiert, während die obere Begrenzung deutlich stärker strukturiert ist und so die Unregelmäßigkeit der Strömungsstruktur dieser Aufwinde widerspiegelt. Cumulus-Wolken können Schichtdicken bis zu mehreren km erreichen und sind oft Auslöser heftiger lokaler Sommergewitter.

Wolken sind also keine Systeme, die sich im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, sondern Strukturen mit i.a. stark instationärem Verhalten, die sich infolge des komplexen Zusammenspiels mehrerer dissipativer Strömungsvorgänge bilden. Wolken beeinflussen in mannigfacher Weise das lokale ebenso wie das globale Wettergeschehen. Im Zuge ihrer lateralen Bewegung transportieren sie insbesondere über die Kondensationswärme von Wasser erhebliche Mengen an Wärmeenergie. Sie beeinflussen aber auch stark die lokale und globale Strahlungsbilanz von Sonneneinstrahlung und Abstrahlung in den Weltraum (s. Abschnitt 8.7.1) und damit das vertikale Temperaturprofil der Atmosphäre.

8.7.4 Globale thermische Ausgleichsströme / das globale Klima (-)

Wir wollen in diesem Abschnitt die Grundlagen derjenigen Vorgänge in der Erdatmosphäre behandeln, die unser *Wetter* bestimmen, die also entscheiden, ob es an gewissen Teilen der Erdoberfläche wärmer oder kälter ist, ob die Sonne scheint oder ob es regnet oder schneit, ob es mehr oder weniger windig ist usw. Dabei werden wir uns jedoch weniger um die Detailfragen kümmern, die nötig sind, um eine Erklärung oder gar Vorhersage der Wettersituation zu einer bestimmten Zeit und an einem bestimmten Ort machen zu können. Dafür sind die Verhältnisse viel zu komplex und vielschichtig, ihre Darlegung würde den hier verfügbaren Rahmen bei weitem sprengen. Wir werden uns darauf beschränken, die grundlegenden und globalen Zusammenhänge zu erläutern. Unser Ziel ist es, zumindest im Ansatz zu verstehen, warum das aktuelle Wettergeschehen genau die typischen Strukturen zeigt, die wir in den täglichen Wetternachrichten erkennen.

Atmosphärische Prozesse des Wärmetransports (-)

Wie wir bereits wissen, ist die Sonneneinstrahlung die primäre Triebkraft **aller** in der Atmosphäre auftretenden Luftströmungen und dies insbesondere, weil sie überwiegend in der Nähe der Erdoberfläche absorbiert wird. Durch den daraus resultieren Treibhauseffekt (s. Absatz *Der Treibhauseffekt* auf S. 960) wird innerhalb der Atmosphäre im globalen Jahresmittel ein stationärer **vertikaler** Wärmestrom von (zur Bedeutung der Zahlenfaktoren in der nachfolgenden Gl. s. Abschnitt 8.7.1)

$$j_E^{(\text{Atm.})} = 0,25 \cdot 0,63 \cdot 1,37 \cdot \frac{kW}{m^2} = 0,22 \cdot \frac{kW}{m^2}$$
(8.564)

generiert, der von der im Mittel $+15^{\circ}C$ warmen Erdoberfläche zu der für die Abstrahlung in das Weltall wirksamen *Abstrahlungsschicht* strömt, die eine Temperatur von $-18^{\circ}C$ hat.

Um angeben zu können, durch welche Transportprozesse dieser vertikale Wärmestrom vorwiegend bewerkstelligt wird, führen wir einige Abschätzungen durch. Als erstes schätzen wir den Wärmestrom ab, der durch *Wärmeleitung* innerhalb einer als ruhend angenommenen Luftschicht möglich ist:

$$j^{(1)} = \lambda \cdot \frac{\Delta T}{z} \tag{8.565}$$

Die Länge z ist in diesem Fall die Höhe der Abstrahlungsschicht über dem Erdboden. Wir schätzen diese ab zu (Gl. 8.500)

$$z = 5, 1 \cdot km \tag{8.566}$$

Setzen wir nun die Wärmeleitfähigkeitszahl von Luft ein (Kapitel 8.11), so erhalten wir

$$j^{(1)} = 2, 6 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{W}{m \cdot K} \cdot \frac{33 \cdot K}{5, 1 \cdot 10^3 \cdot m} = 1, 7 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{W}{m^2}$$
(8.567)

also einen Wert, der um 4 Größenordnungen unter dem Referenzwert $j_E^{(\text{Atm.})}$ liegt! Die Wärme**leitung** kann also keinen signifikanten Beitrag zum vertikalen Wärmetransport in der Atmosphäre leisten.

Als nächstes schätzen wir den Beitrag ab, den die Wärmestrahlung leisten kann. Sobald die Abstrahlung vom Erdboden nicht mehr direkt in das Weltall erfolgt sondern auf ein dazwischen befindliches Objekt der Temperatur T_0 , das diese Strahlung absorbiert, muss als Gl. für die Energiestromdichte die Gl. 8.488 durch die Gl. 8.480 ersetzt werden bzw. für kleine Temperaturunterschiede $\Delta T = T - T_0$ durch die Gl. 8.483

$$j_e = 4 \cdot \varepsilon \cdot \sigma \cdot T^3 \cdot \Delta T$$
(8.568)

$$T_0 : \text{Temperatur des absorbierenden Objektes}$$

ersetzt werden. In unserem Fall ist dieses *Objekt* die durch die Absorptionseigenschaften der Atmosphäre definierte für den betrachteten Absorptionsprozess relevante Zone der Atmosphäre (, also **nicht** die bereits häufig zitierte Abstrahlungsschicht!). Wir beziehen diese Strahlungsstromdichte sogleich auf den Gesamtwert des durch die Atmosphäre transportierten Wärmestroms und erhalten einfach

$$\frac{j_e}{j_{\text{Ges.}}} = \frac{4 \cdot \Delta T}{T} \tag{8.569}$$

Uns genügt an dieser Stelle eine grobe Abschätzung der real ablaufenden Prozesse, im Absatz Der Zusammenhang zwischen Gaskonzentration und Treibhauseffekt (S.1014) werde ich auf diese Problematik etwas genauer eingehen. Daher verwenden wir als typische Reichweite der vom Erdboden abgestrahlten IR-Strahlung diejenige Höhenkoordinate z, auf der der Strahlungsstrom auf den Faktor $\frac{1}{e}$ abgefallen ist, die optische Dichte (engl. absorbance) also den Wert

$$D(z) = \log(e) \approx 0,4343 \tag{8.570}$$

986

annimmt (s. Abschnitt 11.2.2). Verwenden wir nun den aktuell geltenden Wert für den mittleren Temperaturgradienten in der bodennahen Atmosphäre (Gl. 8.499), so erhalten wir als Schätzwert für die von Erdboden emittierte Strahlung den Ausdruck

$$\frac{j_e}{j_{\text{Ges.}}} = \frac{4 \cdot 6, 5 \cdot \frac{K}{km} \cdot z(D=0, 4343)}{T}$$
(8.571)

Zur Orientierung über die in der Realität mögliche Größenordnung dieses Ausdrucks nehmen wir an, dass die vom Erdboden emittierte Strahlung im Mittel gerade einmal absorbiert wird, die Temperaturdifferenz ΔT also gerade $33 \cdot K$ beträgt. In diesem Fall beträgt

$$\frac{j_e}{j_{\text{Ges.}}}(z=5,1\cdot km) = 0,46 \tag{8.572}$$

Da der Treibhauseffekt von $33 \cdot K$ als aktuell gültiger Wert ein experimentelles Faktum ist, ist dieser Wert von 0, 46 als die obere Grenze anzusehen für den relativen Beitrag der Strahlung zum Wärmtransport durch die Atmosphäre. Wir schließen also aus dieser (groben) Abschätzung, dass die Wärmestrahlung wohl einen nicht zu vernachlässigen Beitrag zum Wärmetransport innerhalb der Atmosphäre leistet, dass der größere Anteil des gesamten Wärmetransports jedoch von anderen Mechanismen aufgebracht werden muss.

Mit weiter zunehmender optischer Absorption der Atmosphäre (im relevanten Wellenlängenbereich) nimmt der Beitrag der Wärmestrahlung weiter ab und kann grundsätzlich beliebig klein werden. Entsprechend höher wird dann der Anteil am Wärmetransport, den die übrigen Mechanismen übernehmen müssen. Damit ist zwangsweise ein Anstieg des über alle Effekte gemittelten Wärmewiderstands der Atmosphäre für diesen Transport verbunden und damit ein Anstieg der Temperaturdifferenz zwischen abstrahlender Schicht und Erdboden. Die Gl. 8.572 liefert uns also eine 1. Orientierung für die quantitative Abschätzung der Änderung des Treibhauseffektes mit der Konzentration an Treibhaushasen in der Atmosphäre. Maximal kann sich hiernach der Treibhauseffekt in etwa verdoppeln, die mittlere Erdbodentemperatur also um ca. $30 \cdot K$ ansteigen. Allerdings haben wir bisher noch nicht die spektrale Abhängigkeit der Absorption und damit der Kenngröße z berücksichtigt. Diese Abhängigkeit werden wir im Absatz Der Zusammenhang zwischen Gaskonzentration und Treibhauseffekt (S. 1014) etwas genauer betrachten.

Schließlich betrachten wir den Fall, dass dieser vertikale Wärmestrom durch *Konvektion* erfolgt, also in Verbindung mit Massentransport. Dabei lassen wir zunächst die Frage außer acht, welche konkreten Strömungsstrukturen sich konkret einstellen, die sicher stellen, dass die Bedingung der globalen Massenerhaltung erfüllt ist. Dieser Frage werden wir uns später zuwenden. An dieser Stelle geht es lediglich darum, heraus zu finden, welche Prozesse überhaupt in der Lage sind, den geforderten Wärmestrom zu generieren. Wir diskutieren zunächst den Fall der Wärmekonvektion durch trockene Luft. Hierfür gilt

$$j^{(2)} = \frac{v}{2} \cdot m \cdot c_V \cdot \Delta T \tag{8.573}$$

 ΔT ist dabei der Temperaturunterschied zwischen den beiden Wärmereservoiren, zwischen denen der Konvektionsstrom stattfindet, hier also der Temperaturunterschied von $33 \cdot K$ zwischen dem Erdboden und der Abstrahlungsschicht. Der Faktor $\frac{1}{2}$ in der Gl. 8.573 berücksichtigt bereits die Forderung der Massenerhaltung; daher steht im Mittel nur die Hälfte der insgesamt verfügbaren Flächenmasse an Luft für den vertikalen Wärmetransport zur Verfügung. Um den geforderten Wärmestrom $j_E^{(\text{Atm.})}$ zu generieren, benötigen wir also eine Strömungsgeschwindigkeit v der Luft von

$$v = \frac{2 \cdot j_E^{(\text{Atm.})}}{m \cdot c_V \cdot \Delta T} = 1, 3 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{m}{s}$$
(8.574)

also eine verschwindend niedrige Vertikalgeschwindigkeit. Die Interpretation dieses auf den ersten Blick überraschenden Ergebnisses stellen wir zunächst zurück und behandeln vorher noch den Fall der mit Wasserdampf gesättigten Luft. Die von der Luft zwischen den beiden Reservoiren transportierte Wärme besteht jetzt also nicht nur aus der aus dem Temperaturunterschied resultierenden Differenz im Wärmeinhalt der Luft, sondern auch aus der Kondensationswärme des von der Luft aufgenommenen Wasserdampfes, der am Reservoir (2) in Form von flüssigem Wasser wieder abgegeben wird. Es gilt nun nach Einsetzen der entsprechenden Zahlenwerte

$$v = \frac{2 \cdot j_E^{(\text{Atm.})}}{m \cdot c_V \cdot \Delta T + m_{W/L}(T) \cdot \Delta e_{ev}} = 7, 0 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{m}{s}$$
(8.575)

 $m_{W/L}(T)$ kennzeichnet den Absolutgehalt an Wasserdampf in Luft der Temperatur T, Δe_{ev} ist die spezifische Verdampfungswärme von Wasser. In diesem Ansatz der feucht-warmen Konvektionsströmung tragen die Wärmekapazität der Luft und die Verdampfungswärme des Wasserdampfes etwa zu gleichen Anteilen zum Wärmestrom bei. Die bei diesen Abschätzungen resultierenden äußerst niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten bedürfen einer eingehenderen Diskussion:

Zunächst einmal besagt dieses Ergebnis, dass der betrachtete Transportmechanismus der Konvektion problemlos in der Lage ist, den geforderten Wärmestrom zu erzeugen. Bei näherem Hinsehen zeigt das Ergebnis aber auch, dass dieser Mechanismus dennoch nicht ohne weiteres in der Lage ist, diesen Wärmestrom stationär aufrecht zu erhalten:

• Unter Annahme der abgeschätzten Größenordnung der Strömungsgeschwindigkeit beträgt die Verweilzeit eines Volumenelementes erwärmter Luft innerhalb dieser Strömung etwa

$$\tau \approx \frac{h}{v} = \frac{5, 1 \cdot 10^3 \cdot m}{1 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{m}{s}} \approx 5 \cdot 10^5 \cdot s \approx 6 \cdot d \tag{8.576}$$

Während dieser Zeit hat sich die aufsteigende Luft jedoch längst durch Wärmeabgabe an die umgebende abfallende Luft auf deren Temperatur abgekühlt. Damit entfällt aber die Triebkraft für die vertikale Bewegung, und die Strömung kommt zum Stillstand.

- Nimmt man andererseits eine deutlich höhere Anfangsgeschwindigkeit der Luft an, so kann dieser Mechanismus nicht mehr über einen größeren Bereich der Erdoberfläche auch nur annähernd gleichmäßig verteilt sein, weil hierfür nämlich gar nicht genügend Energie verfügbar wäre.
- Die Kondensationswärme als Mittel des Wärmetransports unterstützt maßgeblich diesen Mechanismus der Konvektion: Solange nämlich noch eine gewisse Temperaturdifferenz zwischen der aufsteigende Luftmasse und der ruhenden Umgebung besteht, bleibt die Aufwärtsströmung erhalten. Dank der Verdampfungswärme transportiert sie weiterhin eine relevante Wärmemenge.

Wir schließen aus diesen Überlegungen, dass der vertikale Wärmestrom sehr wohl durch Konvektionsströme von Luft, bevorzugt von feuchter Luft erfolgen kann, dass diese Strömungen aber nicht homogen über größere Flächenanteile der Erdoberfläche verteilt sein können, sondern zumindest temporär eine komplexere, uns bisher noch nicht näher bekannte Struktur haben müssen. Erst bei einer Mittelung über ausreichend lange Zeiten kann dann durchaus wieder ein über größere Flächen einheitliches Strömungsmuster entstehen. Dieses Ergebnis unterstreicht die generelle Schwierigkeit bei dem Bemühen, die dem globalen Klima zu Grunde liegenden Gesetzmäßigkeiten zu erkennen und zu verstehen: Die für den langfristigen Ausgleich der Wärmebilanz erforderlichen (horizontalen und vertikalen) Wärmeströme sind dem Betrage nach deutlich kleiner als die Wärmeströme, die bei kurzfristigen Wettergeschehen (lokale Stürme, Gewitter etc.) lokal häufig auftreten. Dennoch sind für das Verständnis der **langfristigen** globalen Klima-Entwicklung genau diese gemittelten Wärmeströme entscheidend.

Wir werden nun nach Hinweisen suchen für die Struktur dieses gemittelten Strömungsmusters. Das betrachtete physikalische Objekt, die Erd-Atmosphäre, hat Kugelsymmetrie. Als Lösungen der strömungsmechanischen Fragestellung würde man also beim 1. Hinsehen eine ebenfalls kugelsymmetrische Lösung erwarten. Allerdings wird diese Kugelsymmetrie durch die ungleichmäßige Sonneneinstrahlung gestört, deren Mittelwert zu den Polen stark abnimmt. Also erwarten wir beim 2. Hinsehen eine längengrad-unabhängige, nur noch von der geographischen Breite abhängige Strömungsstruktur. Wie wir jedoch gerade gesehen haben, kann die gesuchte Strömung zumindest temporär kein über größere Flächen gleichmäßiges Geschwindigkeitsprofil haben. Auch diese vom Problem vorgegebene Symmetrie wird offenbar gebrochen.

Ich möchte diese generelle Situation des Symmetriebruchs an einem wesentlich einfacher strukturierten, aber grundsätzlich analogen System klarmachen, nämlich einer von unten beheizten Flüssigkeitsschicht, z.B. dem Wasser in einem Kochtopf. Dieses physikalische System ist symmetrisch bzgl. der Flächenausdehnung der Flüssigkeitsschicht: Wenn wir von den Effekten am Rand des Topfes zunächst einmal absehen, sind alle physikalischen Parameter, die das System beschreiben, von den in dieser Ebene verlaufenden Ortskoordinaten x und y unabhängig. Man würde daher erwarten, dass der physikalische Zustand, der sich stationär einstellt, ebenfalls diese Symmetrie aufweist. Dies ist aber nur möglich, solange keinerlei konvektiven Ströme angeworfen werden. Dann gibt es ausschließlich einen nicht mit Massetransport verbundenen Wärmestrom von der Heizfläche in die z-Richtung, der in der Tat einen von den Koordinaten x und y unabhängigen Wert hat. Sobald jedoch ein Massestrom einsetzt, sorgt die Massenerhaltung dafür, dass dieser nicht entlang der gesamten x/y-Ebene dieselbe Richtung haben kann. D.h. es wird die Symmetrie der physikalischen Problemstellung *gebrochen*. Das System nimmt dann einen Zustand mit niedrigerer Symmetrie an. Welche Symmetrie dieser Zustand hat (oder ob der Zustand sogar eine völlig unsymmetrische geometrische Struktur annimmt), und wodurch die dann ausgezeichneten geometrischen Elemente der x/y-Ebene (Punkte, Linien, Richtungen) vorgegeben sind, kann im 1. Argumentationsschritt des ideal rotationssymmetrischen Systems nicht beantwortet werden. Die Antwort ergibt sich u.a. aus den die Ausgangssymmetrie ebenfalls zerstörenden Nebeneffekten, die bei der anfänglichen Formulierung des Problems vernachlässigt worden sind. Dies sind z.B. der Rand des Topfes, andere Unregelmäßigkeiten der Beheizung, Unebenheiten des Bodens etc. Letztlich bildet die Flüssigkeit ein System von zirkularen Konvektionsströmen aus, unter geeigneten i.a. sehr eng begrenzten Bedingungen sogar in regelmäßigen Strukturen, den sog. Bénardzellen, s. Kapitel 8.2 (XXX: präzisieren). Bei entsprechend starker Beheizung des Bodens steigen schließlich lokal eng begrenzt Wasserdampfblasen auf. Dieses Phänomen des Symmetriebruchs wird uns noch mehrfach begegnen, z.B. in dem Abschnitt 8.1.16 (Innere Variablen, Phasenübergänge 2. Art).

Die entscheidende Frage ist nun, welche Strukturen sich in der Erdatmosphäre typischerweise wirklich ausbilden, und ob diese vielleicht sogar ähnlich stabil sind wie die oben zitierten Bénardschen Zellen.

Wie unsere Abschätzungen gezeigt haben, resultiert der in die Abstrahlungsschicht transportierte Wärmestrom maßgeblich aus der Verdampfungswärme des in der Luft enthaltenen Wasserdampfes. Daher schätzen wir nun ab, welche Mengen an Wasserdampf im Mittel in die Abstrahlungsschicht transportiert werden müssten, um allein über diesen Mechanismus den geforderten Wärmestrom $j_E^{(\text{Atm.})}$ zu erzeugen. Offenbar muss gelten

$$j_E^{(\text{Atm.})} = \frac{1}{A} \cdot J^{(M)} \cdot m \cdot \Delta e_{ev} \Rightarrow \qquad (8.577)$$

$$\frac{1}{A} \cdot J^{(M)} = \frac{0, 22 \cdot \frac{kW}{m^2}}{1 \cdot 10^3 \cdot \frac{kg}{m^3} \cdot 2, 256 \cdot 10^3 \cdot \frac{kW \cdot s}{kg}} = 0, 98 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{m}{s} = 3, 08 \cdot \frac{m}{y}$$
(8.578)

Diese vom Erdboden in größere Höhen der Atmosphäre transportierte Menge an Wasser muss aber mit der daraus resultierenden Niederschlagsmenge identisch sein.

Die aktuelle reale mittlere globale Niederschlagsmenge beträgt jedoch nur

$$\left\langle \frac{1}{A} \cdot J^{(M)} \right\rangle_{\text{real,global}} \approx 1 \cdot \frac{m}{y}$$
 (8.579)

Im globalen Mittel tragen offenbar auch andere Mechanismen als der Transport von Wasserdampf signifikant zum vertikalen Wärmetransport bei. Wir berechnen noch dieselbe Größe für den Bereich der Tropen und nehmen als typisches Beispiel den Ort Singapur. Dann müssen wir in der Gl. 8.564 für den vertikalen Wärmestrom den Faktor 0, 25 durch den Jahresmittelwert für den Sinus des Sonnenstandes ersetzen,

$$\langle \sin \psi \rangle_{u, \text{Singapur}} = 0,398 \tag{8.580}$$

Damit erhalten wir eine prognostierte Niederschlagsmenge von

$$\frac{1}{A} \cdot J^{(M)} = \frac{0,398 \cdot 0,63 \cdot 1,37 \cdot \frac{kW}{m^2}}{1 \cdot 10^3 \cdot \frac{kg}{m^3} \cdot 2,256 \cdot 10^3 \cdot \frac{kW \cdot s}{kg}} = 4,8 \cdot \frac{m}{y}$$
(8.581)

Der aktuell gültige langjährige Mittelwert der Niederschlagsmenge für Singapur beträgt

$$\left\langle \frac{1}{A} \cdot J^{(M)} \right\rangle_{\text{real,Singapur}} \approx 2, 4 \cdot \frac{m}{y}$$
 (8.582)

Der Inselstaat Singapur liegt sehr nahe am Äquator (1° N) und ist kaum gebirgig, so dass erwartet werden kann, dass dessen Niederschlagsmenge nur wenig von lokalen geographischen Besonderheiten beeinflusst wird. Aus dem Vergleich dieses Wertes mit dem Wert aus Gl. 8.581 schließen wir, dass in der Tropenregion der vertikale Wärmetransport bereits zu etwa $50 \cdot \%$ durch diesen Prozess der Wasserverdunstung/Abregnung bewerkstelligt wird. Die übrigen 50% des Wärmetransports resultieren dann aus anderen Prozessen, vorzugsweise durch den Wärmetransport über die intrinsische Wärmekapazität der aufsteigenden Luft und durch Wärmstrahlung.

Durch die im Abschnitt 8.7.2 beschriebenen Modellrechnungen sind wir in der Lage, auch die im Mittel vorherrschenden **lateralen** Wärmeströmungen zu quantifizieren:

- 1. (XXX: Der an dieser Stelle vorgesehene Text zu den lateralen Wärmströmen ist noch nicht verfügbar.)
- 2. Der mittlere entlang der Längengrade fließende Wärmestrom kann direkt der Abb. XXX entnommen werden. (XXX: Diese Abb. ist noch nicht verfügbar, weil die hierfür erforderlichen Rechenergebnisse des Absatzes *Das 1-dimensionale Klimamodell* S. 973 noch nicht vorliegen.).

(XXX: Der an dieser Stelle vorgesehene Text zu den lateralen Wärmströmen ist noch nicht verfügbar.)

Ich komme nun zu der Frage, welche atmosphärischen Strömungsstrukturen real möglich sind, Strukturen, die einerseits die geforderten Wärmeströme bewirken und andererseits die Gesetze der Strömungsmechanik erfüllen, insbesondere die Bedingung der integralen Massenerhaltung. Dabei werden wir nicht etwa versuchen, die entsprechenden Bewegungsgleichungen für die aktuell vorliegende geographische Struktur der Meere und Kontinente explizit zu lösen. Dieses ist das Arbeitskonzept der großen Klimaforschungsinstitute, es bedarf eines gewaltigen Aufwandes an menschlich-intellektueller und Computer-Leistung. Wir werden uns darauf beschränken, durch einfache, leicht nachvollziehbare Überlegungen und Abschätzungen die grundsätzliche Struktur zu erarbeiten, die man für diese Strömungen erwarten muss. Daher werden wir uns hierbei auch auf die Diskussion der im Langzeitmittel (Mittelungszeit z.B. $1 \cdot Monat$) stationären Strömungsstrukturen beschränken.

Für diese gemittelte Strömungsstruktur werden wir erwarten, dass der Bereich maximaler Sonneneinstrahlung, also die um den Äquator herum liegende Zone, ein Bereich aufsteigender Luft sein wird, also ein Bereich mit überwiegend tiefem (bodennahen) Luftdruck. Analog werden wir erwarten, dass an den Polkappen bodennah hoher Luftdruck vorherrscht. Für den verbleibenden Teil der Atmosphäre ist eine ähnlich einfache Vorhersage nicht möglich. Tatsache ist, dass während der erdgeschichtlichen Neuzeit zumindest seit etwa 11000 Jahren eine globale Klimasituation stationär vorliegt mit vertikalen Luftströmen wie sie in der Abb. 20dargestellt sind: Annähernd symmetrisch zum Äquator liegt ein Strömungs-Doppelschlauch mit einer am Äquator liegenden Zone aufsteigender Warmluft und einer etwa am 30. Breitengrad liegenden Zone fallender Vertikalströmung. Die dazu gehörenden Meridionalströmungen verlaufen in einer Höhe von ca. $16 \cdot km$ (in der sog. Nullschicht unterhalb der Tropopause, s. Absatz Die Struktur der Erdatmosphäre ab S. 8.7.3) in Richtung der Pole und bodennah in Richtung des Aquators. Letztere werden als Passatwinde bezeichnet. Diese Strömungsstruktur hat nach dem britischen Arzt und Meteorologen George Hadley (* 1685 in London; † 1768 in Flitton/Bedfordshire) den Namen Hadley-Zelle erhalten. Über beiden Polen liegt eine etwa bis zum 60. Breitengrad reichende Strömungs-Kappe aus einer bodennahen Strömung kalter Luft von den Polen in Äquatorrichtung, die dann ausreichend erwärmt etwa an diesem Breitengrad aufsteigt und in größerer Höhe zum jeweiligen Pol zurückströmt.

Zwischen diesen beiden Hauptströmungskomplexen liegt eine Zone mit verminderter Relevanz für den vertikalen Wärmeaustausch in der Atmosphäre, aber dennoch bedeutender Wetteraktivität, die üblicherweise als die der gemäßigten Breiten bezeichnet wird. Diese reichen demnach etwa vom 30. bis zum 60. Breitengrad. Diese Zone der gemäßigten Breiten grenzt zu höheren Breitengraden hin an einen Ring bodennahen tieferen Luftdrucks und zu niedrigeren Breitengraden an einen Ring höheren Luftdrucks. Diese Druckunterschiede erzeugen eine auf das Gebiet tieferen Luftdrucks, also in die jeweilige Polrichtung weisende bodennahe Strömung. Damit verbunden ist wieder eine in größeren Höhen verlaufende Rückströmung. Das Ergebnis ist also erneut eine Strömungswalze.



Abb. 20 Aktuelle Struktur der globalen vertikalen Luftströmungen (Quelle: NASA public domain)

Alle diese Strömungen erhalten nun durch die Corioliskraft eine deutliche Richtungsveränderung. Am deutlichsten ist dies bei den Winden der gemäßigten Breiten ausgeprägt. Wegen der um die gesamte Erdkugel umlaufenden ringförmigen Symmetrie der Druckverteilungsstrukur kann sich die Corioliskraft nahezu voll auswirken, so dass sich ein nahezu geostrophischer Wind (s. Abschnitt 3.3.16) einstellt, also sowohl für die nördliche Halbkugel wie für die südliche ein nahezu westlicher Wind, der auf der nördlichen Halbkugel wegen der Reibungseffekte noch etwas aus südlicher Richtung weht und auf der südlichen Halbkugel etwas aus Norden. Auf der nördlichen Halbkugel wird diese Struktur dadurch modifiziert, dass entlang dieser Breiten mehrfach Land- und Meeresflächen einander abwechseln, was für zusätzliche Effekte sorgt. Wegen der auf der südlichen Halbkugel in diesen Breiten insgesamt deutlich geringeren Kontinentalfläche kann sich dieser Wind dort wesentlich stärker ausbilden. Die Seefahrt nennt daher diese Winde der südlichen Halbkugel auch die brüllenden Vierziger! Die Passatwinde werden - ebenso wie die in hohen Breiten wehenden polaren Kaltwinde - durch die Corioliskraft auf beiden Halbkugeln in Richtung Westen abgelenkt. Aus dem ursprünglichen Nordpassat wird so ein Nordost-Passat und aus dem arktischen Nordwind ein Nordost-Kaltwind, entsprechend sind die Passate und die polaren Kaltwinde der südlichen Halbkugel Südost-Winde.

Wir diskutieren nun noch die wichtigsten **entlang der Breitengrade** orientierten Luftströmungen. Das sind zum einen die im Äquatorbereich über dem Meer zwischen 2 Kontinenten stationär liegenden Zirkularströmungen. Auslöser dieser Strömungen ist, dass durch die großräumige Struktur der Meeresströmungen (s. Absatz *Meeresströmungen* ab S. 995) ebenso wie auf Grund der Passatwinde das Oberflächenwasser der Meere nahe der Ostküste der Kontinente deutlich wärmer ist als nahe der Westküste. Daher bildet sich an der Ostküste ein Gebiet bodennahen Tiefdrucks mit aufsteigenden Winden und entsprechend an der Westküste ein Hochdruckgebiet mit fallenden Winden. Die Massenerhaltung erzeugt hieraus einen Zirkularstrom, indem sie einen bodennahen Ost-West-Strom generiert und hierzu einen entgegen gesetzten Rückstrom in großen Höhen ergänzt, s. Abb. 21. Diese relativ einfache



Abb. 21 Prinzipskizze der Stuktur einer Walker-Zelle

Strömungsstruktur ist nur möglich, solange die Strömungen nicht durch die Coriolisbeschleunigung abgelenkt werden, und daher auf die äquatornahe Zone begrenzt. Sie wird nach dem englischen Physiker, Statistiker und Meteorologen *Sir Gilbert Thomas Walker* (* 1818 in Rochdale/Lancashire; † 1958 in Coulsdon/Surrey) als *Walker-Zirkulation* bezeichnet.

Ein weiterer wichtiger Typ von überwiegend entlang der Breitengrade orientierten Luftströmungen sind die Luftströmungen, die die thermische Verbindung herstellen zwischen der Landmasse der Kontinente und der Oberflächenschicht der Meere. Wie wir im Absatz *Das lokale Klimamodell mit Wärmespeicher* (S. 968) gelernt haben, ist nur das Meer in der Lage, den Wärmespeicher bereit zu stellen, der für eine signifikante Abpufferung der jahreszeitlich bedingten Unterschiede in der Sonneneinstrahlung erforderlich ist. Die thermischen Ausgleichsströme zwischen dem als Wärmespeicher wirkenden Teil der Meere und den jeweiligen Landmassen müssen trivialerweise vollständig die atmosphärischen Luftströmungen übernehmen.

(XXX: Der an dieser Stelle vorgesehene weitere Text, der auch eine Abschätzung der mittleren Strömungsgeschwindigkeit enthalten wird, ist noch nicht verfügbar.)

Das Klima der Erde (-)

Wegen der Erdrotation sind beiden bodennahen Luftströmungen die West/Ost-Strömungen gegenüber den entgegen gesetzten Strömungen bevorzugt. Das einfachste, die Massenerhaltung bewahrende Strömungsmuster hat die in der Abb. 22 skizzierte Struktur. Im Winter, wenn das Meer wärmer ist als der Kontinent, herrschen



Abb. 22 Prinzipskizze der typischen kontinentalen Luftströmung (Die Kennzeichnung der warmen (roten) und kalten (blauen) Luftströme gilt für den lokalen Winter)

bodennahen warme Winde von der Westküste in das Landesinnere vor und entsprechend kalte Winde vom Landesinneren zur Ostküste. In der anderen Jahreshälfte tauschen sich in der Abb. 22 die Farben aus: Nun herrschen bodennahe relativ kalte Winde von der Westküste in das Landesinnere vor und entsprechend relativ warme Winde vom Landesinneren zur Ostküste. An den Fronten dieser beiden Teilströme kommt es zu einer Umkehr der Strömungsrichtungen auf relativ engem Raum, außerdem treffen hier Luftströmungen von meist deutlich unterschiedlicher Temperatur auf einander. In dieser Region erwarten wir also relativ instabile Wetterbedingungen mit häufig auftretenden Wirbelströmungen (s. auch Absatz Lokale Tiefdruck- und Hochdruck-Gebiete auf S. 999).

Wärmetransport durch Meeresströmungen (-)

Da die Meere aktuell etwa $71 \cdot \%$ der Erdoberfläche ausmachen, und überdies die auf das Volumen bezogene spezifische Wärmekapazität von Wasser etwa um den Faktor 3500 größer ist als die von Luft, tragen Strömungen von Meereswasser, sobald sie denn stationär existieren, entscheidend zum Wärmeausgleich zwischen den verschiedenen Regionen der Erde bei, insbesondere zwischen deren polare und äquatoriale Bereiche. Ihr Beitrag zum Ausgleich der jahreszeitlich unterschiedlichen Temperaturen auf den Kontinenten hängt entscheidend von der Struktur und Position der Festlandbereiche ab. Wie wir noch sehen werden, ist sowohl der Wärmeaustausch zwischen den polaren und äquatorialen Bereichen als auch der zwischen Meer und Festland um so effektiver möglich, je mehr die Form der Kontinente einer Reihe von Streifen ähnelt, die von Pol zu Pol orientiert sind.

Für die Abschätzung der zu erwartenden globalen Struktur dieser Meeresströmungen lässt sich eine weitgehend analoge Argumentationskette aufbauen wie für die atmosphärischen Luftströmungen. Insbesondere können stationäre Strömungsstrukturen nur in sich geschlossene Stromlinien besitzen. Ein entscheidender Unterschied zwischen Meeresströmungen und atmosphärischen Luftströmungen besteht nun darin, dass im Fall des Meerwassers die Sonneneinstrahlung (in Verbindung mit der Gravitation) als Triebkraft für vertikale Strömungen ausfällt, da sie das Meereswasser wegen dessen ausreichend hoher optischer Absorption primär in einer oberflächennahen Schicht erhitzt und nicht etwa erst in größeren Tiefen. Dadurch entsteht ein zur Oberfläche orientierter Temperaturgradient $\frac{dT}{d\tau}>0$ und als Folge davon ein Dichtegradient $\frac{d\rho}{d\tau} > 0$, wenn τ die von der Meeresoberfläche gerechnete Wassertiefe ist. Das oberflächennahe Meereswasser hat also eine geringere Dichte als das Wasser in größeren Tiefen. Dieses ist eine bzgl. der Tiefenkoordinate **stabile** Konfiguration, die daher keine vertikalen Strömungen anwirft. Wir müssen also damit rechnen, dass sich vermehrt Meeresströmungen ausbilden, die auf die oberflächennahen Schichten begrenzt sind und daher laterale Zirkularströme bilden. Da die primäre treibende Kraft für die Ausbildung dieser Zirkularströme der vom Äquator zu den Polen hin gerichtete Temperaturgradient des Meereswassers ist, erwarten wir primär

- vom Äquator zu den Polen hin gerichtete Warmwasser-Strömungen sowie
- in umgekehrter Richtung, also von den Polen zum Äquator hin gerichtete Kaltwasser-Strömungen.

Auf Grund der Coriolisbeschleunigung werden diese wieder in Abhängigkeit ihrer Strömungsrichtung abgelenkt und zwar auf der nördlichen und der südlichen Erd-Halbkugel unterschiedlich (vgl. Absatz Bewegungen in einem rotierenden Bezugssystem auf S. 278). Letztlich erwarten wir auf der nördlichen Erd-Halbkugel in Nord-Ost-Richtung verlaufende Warmwasser-Strömungen sowie in Süd-West-Richtung verlaufende Kaltwasser-Strömungen, und auf der südlichen Erd-Halbkugel in Süd-Ost-Richtung verlaufende Warmwasser-Strömungen sowie in Nord-West-Richtung verlaufende Kaltwasser-Strömungen. Eine einfache Möglichkeit, 2 derartige räumlich von einander getrennte Strömungen zu einem geschlossenen Strömungssystem zu vereinigen, besteht nun darin, dass wir 2 jeweils entlang eines Breitengrades verlaufende Strömungen ergänzen. Z.B. kann eine dieser Strömungen auf einem niedrigen Breitengrad nahe dem Äquator verlaufen und die andere entlang eines relativ hohen Breitengrades. Nun ist aber auf hohen Breitengraden wegen der Coriolisbeschleunigung jeweils eine Strömungsrichtung extrem bevorzugt, nämlich auf nördlichen Breiten die West-Ost-Strömung und auf südlichen Breiten die Ost-West-Strömung. In der Nähe des Äquators sind dagegen beide Strömungsrichtung gleichwertig. Insgesamt erwarten wir daher bevorzugt Zirkular-Strömungen, die auf der Nord-Halbkugel

rechts-drehend sind und auf der südlichen Halbkugel linksdrehend. Dann aber befindet sich die Warmwasser-Strömung immer auf der westlichen Seite des Zirkularstroms. Die laterale Ausdehnung eines derartigen Zirkular-Stroms ist insbesondere durch die aktuelle Anordnung der Kontinente begrenzt. In diesem einfachen Bild erwarten wir also laterale Zirkular-Ströme des Meerwassers, die jeweils den zwischen 2 Kontinenten liegenden Bereich der Weltmeere ausfüllen, und die so orientiert sind, dass - sowohl auf der nördlichen wie auf der südlichen Halbkugel - die Warmwasser-Strömung entlang der Ostküste der Kontinente verläuft und die Kaltwasserströmung entlang deren Westküste.

Betrachten wir nun die Grobstruktur der aktuellen realen Meeresströmungen, s. Abb. 23,so finden wir eine überraschend gute Übereinstimmung zumindest von



Abb. 23 Struktur der globalen Meeresströmungen (Stand 02.08.2005) (Quelle: US Navy http://pollux.nuss.nima.NAV_PUBS/APN/Chapt-32)

Teilen dieser Struktur mit diesem sehr einfachen Modell, nämlich ein System subtropischer antizyklonaler lateraler Zirkular-Ströme, das von den Subtropen bis etwa 40° nördlicher bzw. etwa 30° südlicher Breite reicht. Die Begriffsbildung Zyklon (griech. $\kappa y \kappa \lambda o \sigma$ der Kreis, der Tiefdruckwirbel) und zyklonisch oder zyklonal wurde ursprünglich für Luftströmungen formuliert. Als zyklonisch bezeichnet man heute allgemein Luft- oder Wasserwirbel, wenn sie auf der nördlichen Halbkugel linksdrehend bzw. auf der südlichen rechtsdrehend sind.

Aus historischen Gründen hat nicht etwa jedes dieser Stromsysteme **als ganzes** einen Namen erhalten, sondern bereits die wichtigsten einzelnen Abschnitte dieser Zirkular-Ströme. Auf der nördlichen Halbkugel gibt es den zwischen Nordamerika, Europa und Nordafrika liegenden Zirkular-Strom, zu dem auch der *Golfstrom* gehört, sowie den subarktischen Zirkular-Strom zwischen Asien und Nordamerika, zu dem der *Kuroshio* und der *kalifornische Strom* gehören. Dieser Zirkular-Strom lässt aktuell die Neigung zu einer Zweiteilung erkennen. Auf der südlichen Halbkugel gibt es 3 derartige Zirkular-Stromsysteme, das zwischen Australien und Südamerika liegende System mit dem *Humboldstrom*, das System zwischen Südamerika und Südafrika mit dem *Brasilstrom* und der zwischen Südafrika und Australien liegende Zirkular-Strom mit dem *Westaustralstrom*.

Ein weiterer wichtiger Antriebsprozess für Meeresströmungen sind salzkonzentrationsbedingte Gradienten der Massendichte. Ein typischer derartiger Prozess ist der folgende: In einem Bereich starker Sonneneinstrahlung wird das Meereswasser stark erwärmt, und es verdampft in großem Ausmaß Wasser aus dem Meer. Da i.a. der Einfluss der Temperaturerhöhung auf die Dichte des Wassers überwiegt, nimmt die Dichte durch diesen Prozess ab, und das Wasser fließt oberflächennah in Richtung kälterer Regionen. Während dieses Strömungsprozesses kommt der Wärmeaustausch mit der Umgebung (weil nicht notwendig mit Massenaustausch verbunden) rascher voran als der Angleich der Salzkonzentration. Sobald daher das Wasser dieser Strömung sich ausreichend abgekühlt hat, ist es nun schwerer als die an derselben Stelle in größerer Tiefe stationär vorhandenen Wasserschichten. Es sinkt daher ab, kühlt sich dabei i.a. weiter ab und nimmt daher nochmals an Dichte zu, und fließt daher erst in noch größerer Tiefe (wegen der Massenerhaltung) wieder an die Ausgangsstelle zurück. Insgesamt entsteht ein vertikaler Zirkular-Strom. Dieser wird oft durch weitere Effekte signifikant in seiner Struktur beeinflusst, z.B. durch den Eintrag von salzfreiem, meist relativ warmem Flusswasser in das Meer oder durch den Eintrag von ebenfalls salzarmem, aber kalten Wasser als Folge des Abschmelzens von polaren Gletschern.

Diese vertikalen Zirkular-Ströme sind in der nur die Oberflächenströmungen darstellenden Abb. 23 kaum zu erkennen. Hierfür würde sich z.B. eine Darstellung eignen mit Stromlinien, deren Dichte (entsprechend der Definition gem. Absatz *Das Feldlinien-Konzept* (S. 194)) der jeweiligen Massestromdichte proportional ist. Dann würden bei vertikalen Zirkular-Strömen Stromlinien auftreten, die einen Anfang und ein Ende haben, weil sich an diesen Stellen der Zirkular-Strom in die Tiefe des Meeres fortsetzt und dann (zumindest teilweise) zum anderen Ende zurück fließt. In vielen Fällen sind beide Strömungstypen miteinander verknüpft. Dadurch wird die Strömungsintensität in einem Teilbereich des lateralen Zirkular-Stroms deutlich erhöht. Dies trifft z.B. auf den Golfstrom zu, der im Bereich nahe der nordamerikanischen Ostküste sowohl zu dem dortigen lateralen Zirkular-Strom wie auch zu dem eigentlichen Golfstrom gehört, der ein vertikaler Zirkular-Strom ist.

Wichtig für das globale System der Wärmekonvektion sind auch Strömungsstrukturen, die sich durch die Wechselwirkung zwischen der Atmosphäre und den Weltmeeren ausbilden und zu miteinander gekoppelten Strömungsstrukturen der Atmosphäre und des Meerwassers führen. Ein wichtiges derartiges Beispiel sind die bereits im Absatz Atmosphärische Prozesse des Wärmetransports (S. 985) behandelten, im Aquatorbereich auftretenden Walker-Zellen. Primäre Triebkraft sind in diesem Fall die durch die Passatwinde über die Reibungskräfte erzeugten zum Äquator gerichteten oberflächennahen Meeresströmungen. Diese stauen sich dann vor der Ostküste des jeweiligen Kontinents, bilden eine stark erwärmte Meereszone und unterstützen auf diese Weise die Bildung eines typischen tropischen Tiefdruckgebietes mit starken feuchten Aufwinden, die sich sogleich als tropische Regen wieder abregnen. An der Westküste des weiter östlich von dieser Meereszone gelegenen Kontinents wird das abfließende Meereswasser durch Strömungen ersetzt, die aus größeren Tiefen oder sogar aus den Polarregionen kommen, also in jedem Fall durch deutlich kälteres Wasser. Hierdurch kühlt sich die bodennahe Luft deutlich ab, und es entsteht eine Zone mit vorwiegend hohem Luftdruck. Insgesamt bildet sich im Meer und ebenso in der Atmosphäre eine Zirkulationsströmung aus, wie sie in der Abb. 21 skizziert ist (, wobei - wie gerade erläutert - die Meeresströmung auch eine überwiegend laterale Struktur haben kann). Da diese Strukturen im äquatornahen Bereich der Erde auftreten, wird ihre Strömungsstruktur auch nicht durch Corioliskräfte modifiziert. Im Bereich der Kontinente selbst entsteht oft eine zur eigentlichen Walker-Zelle spiegelbildliche Luftströmung. Die klimatischen Auswirkungen dieser Walker-Zellen sind äquatornahe regenreiche Zonen nahe den Ostküsten der Kontinente und eher trockene bis wüstenartige Zonen im Bereich der Westküsten.

Eine große Hilfe bei der messtechnischen Erfassung von großräumigen Meeresströmungen und deren zeitlicher Entwicklung sind heute satelliten-gestützte Verfahren. Von besonderer Bedeutung hierfür war die Mission GOCE (Gravity Field and Steady-State Ocean Circulation Explorer). Der Satellit wurd am 17.03.2009 gestartet und in eine relativ niedrige Umlaufbahn von $260 \cdot km$ um die Erde gebracht. Hierdurch war er in der Lage, das Gravitationsfeld der Erde sowie die Oberflächen-Geschwindigkeiten der Meeresströmungen besonders genau und in hoher Ortsauflösung zu vermessen. Allerdings wurde er auf dieser Bahn bereits signifikant durch die Rest-Atmosphäre abgebremst, so dass seine Bahn häufig korrigiert werden musste. Dies erfolgte durch ein Ionen-Triebwerk, das sich durch besonders geringe Übertragung von Vibrations-Störungen auf den Satelliten auszeichnet. Die Abb. 24 zeigt eine Computer-Animation von GOCE auf seiner Bahn um die Erde. Er konnte nahezu das 3-fache der geplanten Zeit in Funktion gehalten werden, bis schließlich sein Treibstoff verbraucht war. Er wurde am 21.10.2013 abgeschaltet und gezielt zum Absturz über dem Pazifik gebracht.

Lokale Tiefdruck- und Hochdruck-Gebiete (-/-)

(XXX: Der Text des Absatzes Lokale Tiefdruck- und Hochdruck-Gebiete ist noch nicht verfügbar.)



Abb. 24 Der Satellit GOCE auf seiner Umlaufbahn in $260 \cdot km$ Höhe über der Erdoberfläche (Computer-Animation) (credit: ESA/AOES MediaLab)

Typische globale Wettersituationen (-/-)

(XXX: Der Text des Absatzes *Typische globale Wettersituationen* ist noch nicht verfügbar.)

Der Wasserhaushalt auf dem Festland (-)

Bei der Diskussion der unterschiedlichen klimatischen Gegebenheiten auf der Erde ist man insbesondere gewohnt, die verschiedenen Regionen auf dem Festland nach ihrer mittleren Bodenfeuchtigkeit zu unterscheiden. Man spricht dann von *Feuchtgebieten*, *ariden Gebieten* und von *Wüsten*. Wir wollen unter *Feuchtgebieten* solche Bereiche des Festlandes verstehen, bei denen zumindest während mehrerer Monate im Jahr der oberflächennahe Bereich des Erdbodens *durchnässt* ist, also mehrere Vol-% an Wasser enthält. Im Gegensatz dazu ist in *ariden Bereichen* des Festlands der oberflächennahe Bereich des Erdbodens bis auf wenige Monate im Jahr *ausgetrocknet*, d.h. er enthält während der übrigen Zeit oberflächennah nur noch geringfügige Anteile an Wasser. Der Erdboden in *Wüstenbereichen* des Festlands schließlich enthält ganzjährig zumindest bis in Tiefen im *m*-Bereich nahezu kein Wasser. Wie selbstverständlich ist man geneigt anzunehmen, dass diese Einteilung zwangsläufig mit der jährlichen Niederschlagsmenge verknüpft sei. In der Literatur findet man oft sogar eine direkte Zahlenangabe, z.B. die Werte

Feuchtgebiete : jährlicher Niederschlag > $1, 5 \cdot \frac{mm}{n}$ (8.583)

aride Gebiete : jährlicher Niederschlag
$$\approx 300 \cdot \frac{mm}{y}$$
 (8.584)

Wüsten : jährlicher Niederschlag
$$< 250 \cdot \frac{mm}{y}$$
 (8.585)

Wie man sich jedoch leicht an Hand realer Zahlenwerte überzeugen kann, ist eine derartige Einteilung alleine nach den Kriterium des jährlichen Niederschlags zumindest vom Grundsatz her nicht zulässig. So beträgt z.B. der jährliche Niederschlag in der nach unserer obigen verbalen Definition eindeutig wüstenartigen Kalahari-Wüste in Südwest-Afrika insgesamt immerhin 150 ... $250 \cdot \frac{mm}{y}$, in seinem nördlichen Teil sogar bis zu $500 \cdot \frac{mm}{y}$.

Um zu einem zuverlässigen Kriterium für die Einordnung einer bestimmten Region in diese verschiedenen Feuchtigkeitskategorien zu gelangen, müssen wir wieder eine Bilanzierung von Strömen vornehmen, hier also eine Bilanzierung der Wasserströme. Der wichtigste Mechanismus, der Wasser in eine Region einbringt, ist sicherlich der Niederschlag in Form von Regen oder Schnee. Und ein wichtiger Mechanismus, der der Region Wasser entzieht, ist die Verdunstung. Zu diesen Prozessen kommen aber noch weitere, insbesondere die Zu- und Abflüsse durch Bäche und Flüsse. Sehr wichtig für die Bilanzierung des Wasserhaushalts einer Region sind nun aber die Zu- und Abflüsse durch die großräumigen Luftströmungen. Diese Strömungen legen fest, zu welchem Anteil sich die aus der Region verdunstende Wassermenge wieder auf sie selbst abregnet, (der verbleibende Anteil verlässt die betrachtete Region in Form von Wolken,) und ob andererseits regenreiche Wolken aus anderen Regionen der Erde in dieses Gebiet getrieben werden und sich dann in ihm abregnen. Schließlich spielt auch noch eine Rolle, ob oberflächennahes Wasser in größere Tiefen des Erdreichs absinken kann, aus denen es dann nicht mehr an die Oberfläche zurück kehrt (zumindest nicht im Bereich der betrachteten Region). Wir treffen daher folgende Festlegung:

Definition 177 Eine Festland-Region ist abgeschlossen bzgl. des Wasserhaushaltes, wenn

• *im Langzeit-Mittel die Verdunstungsmenge mit der Niederschlagsmenge identisch ist;*

- keinerlei Zu- oder Abflüsse in Form von Flüssen existieren;
- keinerlei Oberflächenwasser in größere Tiefen des Erdreichs versickert.

Für eine derartige bzgl. des Wasserhaushaltes abgeschlossene Region gilt offensichtlich folgende Aussage:

Theorem 178 Jede bzgl. des Wasserhaushaltes abgeschlossene Festland-Region, die zu einem gewissen Zeitpunkt eine signifikante Menge an Oberflächenwasser enthalten hat, verbleibt auf Dauer in einem nicht-wüstenartigen Zustand.

Dieser Satz folgt einfach aus der Tatsache, dass die Verdunstung stark von der Feuchtigkeit der Erdoberfläche abhängt. Für jede vorgegebene mittlere Sonneneinstrahlung gibt es also immer eine wohl bestimmte Feuchtigkeit des Erdbodens bzw. sogar eine gewisse Bedeckung des Erdbodens mit Wasser, bei der die mittlere Verdunstung und die Niederschlagsmenge einander die Waage halten. Ausgesprochen feuchte Regionen treten also insbesondere in Flachgebieten ohne signifikantes Gefälle des Erdoberfläche auf. Die mittlere Intensität der Sonneneinstrahlung ist von untergeordneter Bedeutung, auch wenn eine nur moderate Sonneneinstrahlung die Bildung von Feuchtgebieten bevorzugt und eine starke mittlere Sonneneinstrahlung eher die Bildung von wüstenartigen Regionen. Diese Behauptung lässt sich am einfachsten durch den Blick auf einige typische reale Beispiele stützen: Ausgedehnte Feuchtgebiete sind z.B. die Tundren der subpolaren Regionen und die Flachmoorgebiete z.B. in Kanada und in Norddeutschland (letztere allerdings nur bis zu ihrer vom Menschen durchgeführten Trockenlegung durch Dränage-Kanäle).

Wüsten-Regionen sind also **immer** bzgl. des Wasserhaushaltes **nicht abgeschlossene** Gebiete. Bei den nahe der Westküste eines Kontinentes gelegenen Wüsten (*Sahara, Namibia*) ist ein wichtiger Mechanismus der stationäre von der Walker-Zelle (s. Absatz *Atmosphärische Prozesses des Wärmetransports* S. 985) generierte zunächst relativ kalte und dadurch im Zuge seiner Erwärmung dann sehr trockene vom Meer wehende Wind, der die evtl. von der Wüstenregion aufsteigende Feuchtigkeit in weiter östlich gelegene Regionen treibt.

In der jüngeren Literatur findet man daher auch häufig andere Ansätze der Definition eines ariden Gebietes, insbesondere den folgenden:

In einer ariden Region der Erde liegt die mittlere Niederschlagsmenge unter dem durch das lokale Klima vorgegebenen Verdunstungspotenzial.

Ein für die Erhaltung und ggflls. Wiederaufforstung von Waldgebieten in sonnenreichen Gegenden fatales Problem ist das Wasser-Transportverhalten von Wäldern, das - wie wir sogleich sehen werden - eine gewisse formale Ähnlichkeit mit dem Treibhauseffekt besitzt. Jeder Baum benötigt eine gewisse Mindestfeuchtigkeit des Erdreichs im Bereich seiner Wurzeln. Sobald er ausgewachsen ist, ist dieses Erdreich nicht mehr der direkten Sonnenstrahlung ausgesetzt, sondern wird durch seine Baumkrone abgeschattet. Die direkte Verdunstung wird dadurch erheblich reduziert. Außerdem ist auch die bodennahe Temperatur deutlich niedriger, als sie ohne Bewaldung wäre (zur Begründung dieser Aussage s. auch Absatz ab S. ??. Insgesamt benötigt

Das Klima der Erde (-)

daher dieses Waldgebiet zur Erhaltung des Baumbestandes eine deutlich geringere mittlere Niederschlagsmenge als dasselbe Gebiet benötigt, wenn es nach einer kompletten Rodung neu aufgeforstet werden soll. Ohne besondere Maßnahmen folgt als nächste Phase der zeitlichen Entwicklung dann eine auf Dauer reduzierte Bodenfeuchtigkeit. Erfasst dieser Vorgang ein ausreichend großes zusammenhängendes Gebiet, geht in diesem Gebiet die durchschnittliche Verdunstungsrate zurück und damit deren Beitrag zum vertikalen Wärmetransport. Folglich nimmt an dieser Stelle der wirksame Wärmewiderstand der Atmosphäre zu und damit steigt die mittlere Temperatur der Erdoberfläche. Diese unerwünschten Rückkopplungen stellen ein sehr ernstes Problem dar und führen dazu, dass insbesondere in den Subtropen einmal versteppte Regionen sich oft von selbst gar nicht wieder bewalden können, und selbst durch intensive forstwirtschaftliche Bemühungen nur sehr schwer oder gar nicht renaturiert werden können.

Diese generellen Überlegungen zum Wasserhaushalt versetzen uns sogar in die Lage, wichtige Aussagen zu den Mechanismen der Klimaveränderung zu formulieren: Das Auftreten von Niederschlägen erfordert zunächst einmal die Verdunstung einer identischen Menge an Wasser und damit eine deutliche Differenz zwischen der absorbierten solaren Strahlung und der vom Erdboden emittierten Wärmestrahlung. M.a.W. das Auftreten von Niederschlägen ist an die Existenz des Treibhauseffektes geknüpft. Wegen seiner Wichtigkeit formulieren wir diese Erkenntnis als

Theorem 179 Das Langzeit-Mittel der globalen Niederschlagsmenge ist streng und positiv mit der Höhe des Treibhauseffektes korreliert.

Erdgeschichtliche Perioden mit besonders geringem Gehalt an Treibhausgasen waren also immer nicht nur besonders kalt, sondern auch **besonders trocken**! Umgekehrt waren auf Grund eines hohen Treibhauseffektes warme Perioden immer auch niederschlagsreiche Perioden!

8.7.5 Die erdgesichtliche Entwicklung des globalen Klimas (-)
(XXX: Der Kopftext des Abschnitts Die erdgeschichtliche Entwicklung des globalen Klimas ist noch nicht verfügbar.)

Historischer Abriss des Erdklimas (-)

In diesem Absatz werde ich den aktuellen und weitgehend wissenschaftlich belegten Kenntnisstand über die Entwicklung des Erdklimas skizzieren, und zwar für die gesamte Zeit von der Entstehung unseres Planetensystems vor etwa $4, 8 \cdot 10^9 \cdot y$ bis heute. Auf die wissenschaftlichen Untersuchungsmethoden und deren Primär-Ergebnisse, die zu diesen Interpretationen geführt haben, werde ich überwiegend nicht eingehen. Zur Vertiefung dieser Gesamt-Thematik gut geeignet sind die unter [25], [26], [27] angegebenen populärwissenschaftlichen Artikel bzw. die in diesen Artikeln zitierte Originalliteratur. Um bei der Betrachtung dieses Zeitraums von $4, 8 \cdot 10^9 \cdot y$ die Übersicht zu behalten und um in der Lage zu sein, Informationen aus anderen Quellen in diese Darstellung richtig einzuordnen, empfiehlt es sich, die von den Geologen benutzte Einteilung dieses Zeitraums und deren Terminologie zu kennen und zu verwenden.

Lange Zeit standen den Geologen nur sehr eingeschränkte Möglichkeiten zur Verfügung, um die von ihnen gefundenen mineralischen und fossilen Zeugen der Erdgeschichte zeitlich korrekt einzuordnen. Als Fossil (von fossilis (lat.) ausgegraben) bezeichnet der Geologe jede Art von Zeugnis vergangenen Lebens, also nicht nur Überbleibsel abgestorbener Tiere und Pflanzen, sondern auch durch Pflanzen oder Lebewesen verursachte Materialveränderungen insbesondere in Sedimentgesteinen, aber auch z.B. konservierte Spuren von Fußabdrucken etc. .Wegen dieser sehr eingeschränkten Vielfalt an Informationen orientierten sich die Geologen an Hand von sog. Leitfossilien, die sie in den jeweiligen Gesteinsproben fanden, und definierten so eine Abfolge von erdgeschichtliche Zeitaltern. Die Verwendung dieser Leitfossilien, also die zeitliche Zuordnung von Zeitabschnitten der Erdgeschichte zu den jeweils für diese Zeit typischen Lebewesen, setzte voraus, dass zwischen deren Existenz und der erdgeschichtlichen Zeitskala ein eindeutiger und monotoner Zusammenhang bestand. Dass sich diese Vorgehensweise später mit Hilfe anderer, absolut kalibrierbarer Messmethoden als zulässig heraus stellte, gibt bereits einen Hinweis darauf, dass die Entwicklung der Biosphäre und die geophysikalische Entwicklung der Erde sehr eng mit einander verknüpft waren und wohl immer noch sind. Insbesondere deutet diese Verknüpfung darauf hin, dass es während dieser Entwicklung immer wieder zu zeitlich eng begrenzten, aber dennoch nahezu vollständigen Umwälzungen in der biologischen Welt gekommen ist.

Wie wir noch einsehen werden, spielte bei dieser Verknüpfung von geologischer und biologischer Entwicklung überwiegend das jeweilige Klima die entscheidende Rolle.

Die heute verbindlich vereinbarte hierarchische Gliederung der geologischen Erdgeschichte verwendet die Begriffe der

- Aeonen: insgesamt 4 Zeitabschnitte, von denen die ersten 3 jeweils etwas mehr als $1, 0 \cdot 10^9 \cdot y$ andauerten;
- Aeren: jeweils 3 bis 4 pro Aeon; Dauer $2 \cdot 10^8 \cdot y \dots 4 \cdot 10^8 \cdot y$ (bis auf die jüngste (bisher !) wesentlich kürzere Ära);
- *Perioden* (erst ab dem 2. Aeon üblich): jeweils 2 bis 6 pro Aera; Dauer anfangs ca. $2 \cdot 10^8 \cdot y$, später $6 \cdot 10^7 \cdot y$;
- die noch feinere Einteilung in *Epochen* von im Mittel jeweils ca. $2 \cdot 10^6 \cdot y$ Dauer ist nur für die jüngste Periode üblich.

Die in der Abb. 25 wiedergegebene Tabelle zeigt die Hauptabschnitte dieser geologischen Zeitskala in ihrer zeitlichen Einordnung sowie ihre wichtigsten geologischen und/oder biologischen Merkmale. Dabei habe ich zur Erhaltung der Übersichtlichkeit die **Aeonen**, *Aeren* und Perioden in dieselbe Spalte geschrieben und nur durch die Schriftfarbe (**rot**/*blau*/schwarz) unterschieden.Bei den ersten 3 Aeonen habe ich auf die Nennung der Unterabschnitte, der Aeren verzichtet, insbesondere weil über diesen, ältesten Teil der Erdgeschichte nur wenig verlässliche Informationen über das während dieser Zeit gewesenen Klima zu finden sind. Im deutschsprachigen Raum bezeichnet man die zum jüngsten Aeon, dem Phanerozoikum gehörenden Aeren auch wie folgt: das Palaeozoikum als das *Erdaltertum*, das Mesozoikum als das *Erdmittelalter* und das Kaenozoikum als die *Erdneuzeit*. Diese (ursprünglich aus den Fossilienfunden abgeleiteten) Bezeichnungen sind jedoch meiner Einschätzung nach heute eher verwirrend als hilfreich. Schließlich sind alle diese 3 Aeren ein Teil des erdgeschichtlich **jüngsten** Aeons. Zu Beginn des in dieser Nomenklatur als *Erdaltertum* bezeichneten Zeitraums hatte die Erde immerhin schon etwa 90% ihres heutigen Alters erreicht. Sie hatte daher auch schon eine Vielzahl von unterschiedlichen Phasen der geologischen und biologischen Entwicklung hinter sich.

Dieser, durch vergleichsweise abrupte Veränderungen in der Fauna und Flora markierten Einteilung der Erdgeschichte stellen wir nun die zeitliche Zuordnung der belegten bzw. vermuteten Eiszeitalter der Erde zur Seite. Vorab präzisiere ich noch eine sprachliche Vereinbarung (, die so auch in der Literatur weitgehend geläufig ist):

Definition 180 Einen erdgeschichtlichen Zeitraum mit einer ständig vorhandenen endlichen Menge an Gletschereis bezeichnen wir als ein Eiszeitalter der Erde.

Während eines derartigen Eiszeitalters kann die mittlere Oberflächentemperatur der Erde durchaus deutlichen (periodischen oder nicht-periodischen) Schwankungen unterworfen gewesen sein mit damit verbundenen Schwankungen der Gesamtmenge an Gletschereis. Für die dann aufgetretenen klimatisch unterschiedlichen Zeitspannen treffen wir ebenfalls eine sprachliche Vereinbarung:

Definition 181 Eine während eines Eiszeitalters evtl. aufgetretene Zeitspanne mit deutlich höherer mittlerer Oberflächentemperatur bezeichnen wir als Warmzeit und eine solche mit deutlich niedrigerer mittlerer Temperatur als Kaltzeit oder Eiszeit innerhalb dieses Eiszeitalters.

Im Sinne dieser Definition leben wir aktuell (noch) in einem derartigen Eiszeitalter. Denn in den Polregionen der Erde und im Gipfelbereich der Gebirge gibt es im Jahresmittel einen signifikanten Anteil an Gletschereis. Die nun folgende Tabelle stellt einige Kenndaten der heute wissenschaftlich belegten oder zumindest vermuteten Eiszeitalter zusammen:

Diese Daten sind ein starker Hinweis darauf, dass eine Vereisung ganz überwiegend nur in einem Bereich des **Festlands** einsetzen kann, vorzugsweise also dann, wenn genügend große Anteile der Kontinente an genügend hohen Breiten der nördlichen und/oder der südlichen Erdhalbkugel gelegen sind.

Acon / Acra / Periode	Beginn	Dauer	typische Merkmale
	/a	/a	
Hadaeikum	4,8.10**9	1,0.10**9	noch keine feste Erdkruste
Archaikum	3,8.10**9	1,3.10**9	Bildg der Ozeane; erste Lebewesen
Proterozoikum	2,5.10**9	2,0.10**9	erster atmosphär. O2
Phanerozoikum	5,42.10**8	222	
Palaeozoikum	5,42.10**8	2,91.10**8	
Kambrium	5,42.10**8	5,37.10**7	Erwärmg, O2-Anstieg, mehrzellige Meerestiere
Ordovizium	4,883.10**8	4,46.10**7	
Silur	4,437.10**8	2,77.10**7	
Devon	4,160-10**8	5,68.10**7	Vielfalt an Fischen
Karbon	3,592.10**8	6,02.10**7	große Farnenwälder
Perm	2,990.10**8	4,80.10**7	große Reptilien
Mesozoikum	2,510-10**8	1,855-10**8	
Trias	2,510-10**8	5,14.10**7	Vielfalt an Reptilien (Echsen Saurier)
Jura	1,996-10**8	5,41.10**7	
Kreide	1,455-10**8	8,00.10**7	Dominanz der Dinosaurier; Ammoniten
Kaenozoikum	6,55.10**7	222	
Palaeogen	6,55.10**7	4,25.10**7	Entwicklg. d. Vögel; Dominanz d. Säugetiere
Neogaen	2,3.10**7	222	

Abb. 25 Die Erdzeitalter und ihre wichtigsten Kenndaten

Bezeichnung	<mark>Beginn</mark> / a	Dauer / a	Konfig. d. Kontinente	Umfang d. Vereisung
archaisches Eiszeitalter.	2,3.10**9	1.10**9		
algonkinsches Eiszeitalt.	9,5.10**8		Europa am Nordpol	
sturtische Vereisung	7,1.10**8	3,0.10**7		vollständig
Varanger-Vereisung	6,05 · 10**8	2,0.10**7		vollständig
Sahara-Vereisung	4,4.10**8		Nordafrika nahe Südpol	vermutlich nur die heutige Sahara
Silur-Ordovicische Vereisg.			Gondwana treibt z. Südpol	weite Teile des südl. Gondwana
Permo-Karbon. Vereisg.	2,8.10**8		Laurasia a. Äquator, Gondwana a. Südpol	
Quartäres Eiszeitalter	2,6.10**6	bis heute	mehrere Kontinente existent; Antarktis a. Südpol	weite Bereiche der nördlichen Kontinente

Abb. 26 Erdgeschichtliche Perioden mit signifikanter Vereisung der Erdoberfläche



Abb. 27 Historischer Verlauf von Oberflächentemperatur und Niederschlagsmenge der Erde

(Dieses Bild basiert auf dem Bild *Klimageschichte* aus der freien Enzyklopädie Wikipedia und steht unter der GNU-Lizenz für freie Dokumentation. Der Urheber dieses Bildes ist Christian-Dietrich Schönwiese.)

Die Abb. 27 gibt die Entwicklung der mittleren Oberflächentemperatur der Erde sowie der durchschnittlichen Niederschlagsmenge als qualitativen Verlauf während seines gesamten Alters von $4, 8 \cdot 10^9 \cdot y$ wieder. Diese Darstellung ist allerdings sehr grob und in einigen Details vermutlich inzwischen von den neuesten Erkenntnissen der geologischen Forschung überholt.

Über das während des **Hadaeikum**s herrschende Klima gibt es b.a.w. keine wissenschaftlich verwertbaren Spuren. Da sich ja noch keine durchgehend feste Erdkruste gebildet hatte, gibt es noch nicht einmal Gesteinsproben, aus deren Zusammensetzung sich gewisse Schlüsse ableiten ließen. Für diese Periode sind wir daher b.a.w. ausschließlich auf Spekulationen angewiesen.

Wissenschaftlich bereits deutlich ergiebiger sind die Informationen über das **Archaikum**. Zum einen legen organische Ablagerungen in entsprechend alten Gesteinen den Schluss nahe, dass bereits zu Beginn des Archaikums vor $3, 8 \cdot 10^6 \cdot y$ organisches Material produzierende Lebewesen existierten. Zum anderen enthalten Sediment-Gesteine, die zu dieser Zeit gebildet wurden, signifikante Anteile an Uraninit (*Pechblende*; UO_2) und Pyrit (Eisen(II)sulfid FeS_2), die beide nur unter **Abwesenheit** von Sauerstoff stabil sind. Dieser Befund beweist, dass die Atmosphäre zu dieser Zeit keinen Sauerstoff enthielt, und damit auch nicht das Meer. Die zu dieser Zeit vorhandenen Lebewesen müssen also sog anaerobe (von $\alpha\nu$ (griech) ohne, nicht und $\alpha\eta\rho$ (griech.), Luft) Mikroben gewesen sein. Als anaerob bezeichnet man allgemein
einen (biochemischen) Prozess, der keinen Sauerstoff benötigt. Eine typische Bruttoformel für derartige Prozesse ist

$$CO_2 + 4 \cdot H_2 \to CH_4 + 2 \cdot H_2O \tag{8.586}$$

Es wird also CO_2 gegen das wesentlich wirksamere Treibhausgas CH_4 ausgetauscht.

Schließlich gibt es aus dieser Zeit keine Hinweise (Schleifspuren von Gletscherbewegungen etc.) auf eine partielle oder gar globale Vereisung der Erde. Die Strahlungsstärke der Sonne betrug jedoch zu dieser Zeit nur etwa 80% des heutigen Wertes. Ohne jeden Treibhauseffekt würden wir daher eine mittlere Erdbodentemperatur von

$$\langle T \rangle \approx 255 \cdot K \cdot 0, 8^{0,25} = 241 \cdot K = -32^{\circ}C$$
 (8.587)

erwarten. Aus den übrigen Fakten muss jedoch geschlossen werden, dass die reale Temperatur des Erdbodens deutlich **über** dem Gefrierpunkt des Wassers lag, also mindestens $32 \cdot K$ höher.

Relativ gut belegt ist die klimatische Entwicklung während der erdgeschichtlich jüngsten Epoche innerhalb des Neogens, des von etwa $-2, 59 \cdot 10^6 \cdot y$ bis heute reichenden Pleistozän (von $\pi\lambda\varepsilon\iota\sigma\tau\sigma\sigma$ $\kappa\varepsilon\iota\nu\sigma\sigma$ (griech.) am meisten neu), das früher auch als *Diluvium* bezeichnet wurde. Das Klima dieser Zeitspanne ist geprägt durch eine sich ständig wiederholende Abfolge von Warmzeiten mit relativ geringem Anteil an vereisten Landflächen und von Kaltzeiten mit deutlich höherer Vereisung. Zu Beginn unterlag der zeitliche Verlauf der (z.B. über mehrere $10^2 \cdot y$) gemittelten Temperatur der Erdoberfläche zusätzlich starken stochastischen (s. Absatz S. ??) Schwankungen. Dennoch ist in den Messdaten deutlich diese Periodizität von Warm- und Kaltzeit zu erkennen. Der Abstand zweier Warmzeiten betrug jeweils etwa 4, $1 \cdot 10^4 \cdot y$. Etwa in der Mitte dieser Epoche, also vor etwa $9 \cdot 10^5 \cdot y$ veränderte sich der Temperaturverlauf in relativ kurzer Zeit drastisch: Der stochastische Anteil im Temperaturverlauf ging deutlich zurück, insbesondere aber sprang die zeitliche Periode des oszillatorischen Anteils auf den Wert $1, 1 \cdot 10^5 \cdot y$, was fast einer Verdoppelung entsprach. Dieses Phänomen hat in der wissenschaftlichen Literatur den Namen Mid Pleistocene Transition erhalten.

Die 2. Hälfte des Pleistozaen ist gekennzeichnet durch eine gut ausgeprägte und sich in nahezu gleichen zeitlichen Abständen von ca. $1, 1 \cdot 10^5 \cdot y$ wiederholende Abfolge von einer relativ kurzen Warmzeit und einer sich daran anschließenden deutlich längeren Kaltzeit. Die jüngsten 4 der während dieser Zeit aufgetretenen Eiszeiten haben im deutschsprachigen Raum die Bezeichnungen Würm, Riss, Mindel und Günz erhalten. Diese Namensgebung auf der Basis von Flussnamen orientiert sich an der jeweiligen geographischen Grenze der maximalen Vereisung im europäischen Voralpengebiet. Die Zeit im Anschluss an die letzte Eiszeit bezeichnet man als das Holozaen (von $o\lambda oc \ \kappa \alpha \iota oc$ (griech.) völlig neu), früher auch als das Alluvium.

Die Bestimmung des Temperaturverlaufs während dieser Zeit basiert insbesondere auf der Analyse von Eisbohrkernen aus der Antarktis, nämlich der Messung des Sauerstoff-Isotopenverhältnisses in den hierin eingeschlossenen Gasblasen. Die Abb. 28 habe ich auf Basis der Originaldaten dieser Messungen erstellt, die die Autoren im Internet (http://www.cru.uea.ac.uk/cru/data/temperature) zugängig gemacht haben. (In dieser Darstellung entspricht die Gegenwart dem **Nullpunkt** der Zeitachse!) Zu den Techniken und wissenschaftlichen Einzelheiten dieser Untersuchungen s. [31], [32], [33], [34]. Eine ähnliche Form der Darstellung findet man in vielen Publikationen



Abb. 28 Verlauf der mittleren Temperatur der Erdoberfläche während des Pleistozäns

zur Problematik des globalen Klimas. Sie zeigt eindrucksvoll die typischen Temperaturveränderungen im Verlauf der verschiedenen Eiszeiten und Zwischenwarmzeiten dieser Periode. Diese lassen sich dann mit weiteren Daten, insbesondere den zeitgleichen Veränderungen der CO_2 -Konzentration in der Atmosphäre und des Niveaus des Meerersspiegels verknüpfen und vergleichen. Den beiden jeweils extremen Klima-Situationen Warmzeit/Eiszeit entspricht ein Unterschied in der mittleren Oberflächentemperatur der Erde von 7 bis $8 \cdot K$.

Eine wichtige Hilfe für das Verständnis der während dieser Zeitspanne abgelaufenen Vorgänge ist die durch Messdaten belegte Konzentration des Treibhausgases CO_2 während dieser Zeit. Deren Messung erfolgte ebenfalls im Zuge dieser Eisbohrkern-Untersuchungen. Auch diese Daten sind dank der Initiative der Autoren im Internet verfügbar (http://cdiac.oml.gov/ftp/trends/co2/vostok/icecore.co2), s. auch [35]. Schließlich liefert der zeitliche Verlauf des Meeresspiegel-Niveaus während dieser Zeitspanne weitere wichtige Anhaltspunkte zur Deutung des Gesamtgeschehens. Für diese Daten verwende ich die Ergebnisse der Arbeitsgruppe von M. Siddall (s. [36]), die ebenfalls im Internet verfügbar sind.

(ftp://ftp.ncdc.noaa.gov/pub/data/paleo/contributions_by_author/siddal2003) Quelle: Siddall M. et al 2006 Red Sea Level Reconstruction - IGBP PAGES/World Data Center for Paleoclimatology - Data Contribution Series 2006-063 - NOAA/NCDC Paleoclimatology Program Boulder CO (USA).

Diese Daten basieren auf der Isotopen-Analyse von Sedimenten im Roten Meer. Die auf Basis dieser Originaldaten erzeugte Abb. 29 zeigt den Verlauf der CO_2 -Konzentration sowie des Meeresspiegel-Niveaus während der letzten $10^5 \cdot y$ zusammen mit der bereits diskutierten Temperatur der Erdoberfläche. Die enge Korrelation zwischen diesen drei Messgrößen ist offensichtlich. Damit ist aber noch keinesfalls gesichert, dass zwischen ihnen ein auch nur annähernd unikausaler Zusammenhang besteht. Ebensowenig ist bereits klar, welche Größe eher als die Ursache dieser Oszillation anzusehen wäre und welche als deren Auswirkung ! Ich werde auf diese Fragen zurück kommen.

Ein in diesen Daten enthaltenes wichtiges Detail der jüngsten Klimageschichte erkennt man jedoch erst, wenn man die Auflösung des Zeitmaßstabes geeignet vergrößert, s. Abb. 30: Diese Darstellung zeigt zunächst einmal, dass die Temperatur der Erde gegen Ende der letzten Eiszeit (ebenso wie während der gesamten voraus gegangenen Zeit von mindestens $5 \cdot 10^5 \cdot y$) immer wieder kurzzeitigen Schwankungen unterworfen war mit Temperatursprüngen der Größenordnung $2 \cdot K$. Das entspricht bereits einer deutlichen Veränderung des globalen Klimas und hatte auf lokaler Skala mit Sicherheit drastische Veränderungen des jeweiligen lokalen Klimas und damit der Lebensbedingungen von Pflanzen und Tieren zur Folge. Diese kurzzeitigen Klimaschwankungen haben nach dem schweizer Physiker Hans Oeschger (* 1927 in Ottenbach; † 1998 in Bern) und dem dänischen Geophysiker Willi Dansgaard (* 1922 in Kopenhagen) den Namen Dansquard-Oeschqer-Zyklen erhalten. Dansguard und Oeschger gelten heute als die Pioniere der paläo-klimatologischen Messverfahren auf der Basis von polaren Eisbohrkernen. Die Abb. 29 dokumentiert nun, dass im Gegensatz zu diesem üblichen Verhalten die Temperatur der Erdoberfläche während der letzten knapp $12.000 \cdot y$, also während des gesamten Holozaens in einem bis dahin niemals gegebenen Maße konstant geblieben ist. Schließt man in die Analyse die Entwicklung des Meeresniveaus mit ein, so wird klar, dass zu diesem Zeitpunkt der bis dahin ganz analog zu den vorgegangenen Zyklen verlaufene Übergang von einem Zustand maximaler Vereisung und minimaler Oberflächen-Temperatur zu einem Zustand minimaler Vereisung und maximaler Oberflächen-Temperatur vor dem Erreichen dieses Zustands abgebrochen wurde. Das Weltklima rastete bei einem bestimmten Zwi-



Abb. 29 Verlauf der CO_2 -Konzentration in der Erdatmosphäre (grün), der Bodentemperatur (rot) und des Meeresspiegels (blau) während des Pleistozäns



Abb. 30 Verlauf der mittleren Temperatur der Erdoberfläche während des Holozäns

schenzustand restlicher Festlandvereisung *ein* und behielt seitdem diesen Zustand nahezu unverändert bei! **Hierfür muss es einen Grund geben!** (XXX: präzisieren)

Offenbar wurde vor ziemlich genau $11.700 \cdot y$ ein neuartiger Prozess **zugeschal**tet, der dazu führte, dass sich das globale Klimasystem seitdem wie ein stabiler Regelkreis verhält (s. Abschnitt 14.5.3). Eine allgemein akzeptierte Deutungs-Hypothese für dieses unbestreitbare Faktum ist mir jedoch bis heute (2012) nicht bekannt! Will man also das aktuell existierende Klimasystem in seiner Grundstruktur verstehen, insbesondere um der Frage nach heute möglichen Klimaveränderungen als Folge von anthropogenen oder anderen Einflüssen nachgehen zu können, so benötigt man eine schlüssige Hypothese sowohl für das Einsetzen der Warmzeit/Kaltzeit-Zyklen zu Beginn des Pleistozän (und nicht etwa schon vorher oder erst später) als auch für das Einrasten dieses Systems in den Zustand nahezu konstanter Temperatur zu Beginn des Holozaen. Mit dem nun für einen derartigen Mechanismus geschärften Auge kann man übrigens zu der Vermutung kommen, dass sich ein analoger Prozess auch in dem Temperaturverlauf **zu Beginn** der Würm-Eiszeit vor etwa $1, 3 \cdot 10^5 \cdot y$ andeutete, sich aber offenbar nicht hat durchsetzen können. Dies unterstützt die Vermutung, dass für diesen Regelungsmechanismus die aktuelle Konfiguration der Kontinente eine wichtige Rolle spielt.

Eine von mehreren derzeit diskutierten Hypothesen konzentriert sich auf eine

Änderung im Verlauf des Golfstroms in höheren Breiten durch den Zufluss von Schmelzwasser der polnahen Gebiete Nordamerikas: Eine Erhöhung der mittleren Jahrestemperatur in dieser Region erhöht den Abfluss von salzarmem Schmelzwasser in das Nordmeer. Dadurch wird der Golfstrom früher als bisher vom Festland abgedrängt. Das aber führt zu einer Temperaturabsenkung in dieser Region. Unter geeigneten Randbedingungen entsteht so ein Wirkungskreis mit negativer Rückkopplung. Dies aber ist die Voraussetzung für die Bildung eines stabilen Regelkreises, s. wieder Abschnitt 14.5.3.

Die Klimaveränderungen in der Neuzeit (-/-)

(XXX: Der Text des Absatzes *Die Klimaveränderungen in der Neuzeit* ist noch nicht verfügbar.)

8.7.6 Das Systemverhalten des Erdklimas (-)

(XXX: Der Kopftext des Abschnitts *Das Systemverhalten des Erdklimas* ist noch nicht verfügbar.)

Der Zusammenhang zwischen Gaskonzentration und Treibhauseffekt (-)

In diesem Absatz werde ich durch eine grobe Näherung abschätzen, wie sich der Treibhauseffekt mit der Konzentration der ihn verursachenden Verunreinigungen der Atmosphäre verändert. Ich werde also versuchen, die Funktion

$$\Delta T_{Tr}(n_{CO_2}; n_{CH_4}; \dots) \tag{8.588}$$

zumindest in der bereits angekündigten groben Näherung konkret anzugeben. Ausgangspunkt für die Abschätzung sind die im Absatz *Die Struktur der Erdatmosphäre* (S. 978) zusammen gestellten Daten der IR-Absorption der wichtigsten Treibhausgase sowie das im Abschnitt 8.7.2 dargestellte Modell des globalen Erdklimas.

(XXX Der weitere, eigentliche Text des Absatzes Der Zusammenhang zwischen Gaskonzentration und Treibhauseffekt ist noch nicht verfügbar.)

Der globale CO_2 -Kreislauf (-)

Ich werde nun eine gedrängte Zusammenfassung geben von den wichtigsten Mechanismen, die die Konzentration an CO_2 in der Atmosphäre bestimmen. Es geht also darum, alle signifikanten CO_2 -Masseströme in die Atmosphäre hinein und aus ihr heraus zu erfassen und gem. der Gl. 3.377 zu bilanzieren:

$$\sum J^{(N_C)} = -\frac{dN_{C,\text{Atm.}}}{dt}$$
(8.589)

Das Klima der Erde (-)

Da die hierbei relevanten Prozesse mehrheitlich chemische Prozesse sind, die das beteiligte CO_2 zu anderen Molekülen umsetzen, werden wir von Anfang an die jeweils beteiligte Menge an **Kohlenstoff** betrachten und auch alle Zahlenangaben auf den jeweils beteiligten Kohlenstoff beziehen. Eigentlich wäre es daher konsequent, von einem *Kohlenstoff-Kreislauf* an Stelle eines CO_2 -Kreislaufs zu sprechen. An diesen Prozessen sind außer der Atmosphäre die terrestrische und die Meeres-Biosphäre beteiligt, also die Pflanzen- und Tierwelt an Land und in den Seen, Flüssen und Weltmeeren, aber auch die äußeren Schichten des Erdmantels. Um eine Orientierung über das Verhalten dieses komplexen Gesamtsystems zu gewinnen, werden wir jeden Teil *i* dieses Systems durch 4 aktuell geltende Kennwerte charakterisieren:

- 1. den Zustrom $J_i^{(+)}$ an Kohlenstoff in t/y;
- 2. den Abstrom $J_i^{(-)}$ an Kohlenstoff in t/y;
- 3. die gespeicherte Menge N_i an Kohlenstoff in t;
- 4. die Zeitkonstante, mit der der Abstrom auf eine Änderung der gespeicherten Kohlenstoffmenge N reagiert.

Für jedes Teilsystem gilt offenbar die Kontinuitätsgleichung

$$J_i^{(+)}(t) - J_i^{(-)}(t) = -\frac{dN_i(t)}{dt}$$
(8.590)

(XXX: Der weitere, eigentliche Text des Absatzes Der globale CO_2 -Kreislauf ist noch nicht verfügbar. In ihn wird auch die nachfolgende Abb. 31 und der sie erläuternde Text aufgehen. Darauf folgt:)Diese Abb. zeigt die flächenbezogene Konzentratipon an gebundener Biomasse im Bereich der nördlichen kaltgemäßigten Klimazone, also der sog. borealen Wälder (von $\beta o \rho \epsilon \alpha \varsigma$ (griech.) die Kälte). Diese tragen stärker zur Speicherung von Biomasse und damit von CO_2 bei als die tropischen Regenwälder.

Eine wichtige Erkenntnis aus diesen Fakten ist, dass der biologisch bedingte Entzug von CO_2 aus der Atmosphäre nicht etwa nur ein Störeffekt ist, der den ohnehin ablaufenden CO_2 -Kreislauf lediglich mehr oder weniger stark modifiziert. Vielmehr ist dieser Vorgang einer der **Kernprozesse**, aus denen dieser aktuell ablaufende Kreislauf gebildet wird. Eine signifikante Modifizierung dieser Prozesse z.B. durch Abholzung der tropischen Regenwälder, durch Zerstörung der Korallenriffs, durch Zerstörung anderer großräumiger biologischer Lebensräume oder umgekehrt durch intensiven Betrieb von Ackerbau und Viehzucht muss also zwangsläufig signifikant den CO_2 -Kreislauf als ganzen beeinflussen.



Abb. 31 Flächenkonzentration an Biomasse, berechnet aus Radar-Messdaten des Envisat-Satelliten der ESA (Quelle: ESA)

Die Landmassenverteilung (-)

Aus den verschiedensten geologischen Gesteins-Untersuchungen ist heute bekannt, dass die Form und Position der Kontinente auf der Erde keinesfalls konstant war und ist, sondern im Verlauf der Zeit zwischen 2 Extrem-Situation hin und her pendelt:

- 1. Einer Konfiguration, bei der die Landmasse zu einem großen Anteil auf einen Super-Kontinent konzentriert ist, der von einem einheitlichen Meer umgeben ist, und
- 2. einer Konfiguration, in der die Landmasse auf mehrere, von einander getrennte Kontinente verteilt ist, die mehr oder weniger gleichmäßig über den Globus verteilt sind.

Die physikalische Erklärung dieses Phänomens werden wir im Absatz Kontinentalverschiebung / Plattentektonik S. 1250 behandeln. An dieser Stelle werde ich mich darauf beschränken, die heute als gesichert oder zumindest als wahrscheinlich angesehenen früheren Konfigurationen der Kontinente in ihrer chronologischen Abfolge zu skizzieren. Als wissenschaftlich belegt gilt heute die Existenz folgender Super-Kontinente:

- Rodinia (von $PO\Delta NHE$ (russ.) die Heimat). Er existierte etwa von $-1, 1 \cdot 10^9 \cdot y$ bis $-0, 8 \cdot 10^9 \cdot y$. und
- Pangaea (von $\pi \alpha \nu$ (griech.) alles und $\gamma \alpha \iota \alpha$ (griech.) Erde), s. Abb. 32. Die obere und untere Grenze dieser Abb. entspricht jeweils etwa den nördlichen bzw. südlichen Polregionen. Pangaea existierte etwa von $-3 \cdot 10^8 \cdot y$ bis $-1, 5 \cdot 10^8 \cdot y$ und war etwa symmetrisch zum Äquator positioniert. Insbesondere waren durch diese Konfiguration beide Polregionen frei von Landmasse.

Darüber hinaus gibt es geowissenschaftliche Hinweise auf 2 weitere Super-Kontinente; ihre Existenz gilt aber z.Zt. noch als unsicher. Diese Kontinente sind

- der Kontinent Kenorland etwa von $-2,45 \cdot 10^9 \cdot y$ bis $-2,11 \cdot 10^9 \cdot y$ und
- der Kontinent *Columbia* (auch *Nuna* genannt) etwa von $-1, 8 \cdot 10^9 \cdot y$ bis $-1, 5 \cdot 10^9 \cdot y$. Er hatte eine Nord/Süd-Ausdehnung von ca. $1, 29 \cdot 10^4 \cdot km$; seine maximale Breite betrug $4, 8 \cdot 10^3 \cdot km$.

Zeitlich vor und nach dem Super-Kontinent Pangaea war die Festlandmasse weitgehend auf 2 Kontinente konzentriert, auf die Kontinente *Gondwana* (etwa *Land der Gond* (Volk in Zentral-Indien)) auf der südlichen Halbkugel und auf *Laurasia* auf der nördlichen Halbkugel. Diese Konfiguration existierte zum einen (XXX: präzisieren) vor und zum anderen nach dem Zerfall von Pangaea etwa während des gesamten



Abb. 32 Struktur und Position des Super-Kontinents Pangäa im Perm ($t \approx -2, 25 \cdot 10^8 \cdot a$)

(Dieses Bild basiert auf dem Bild *Pangaea continents german.png* aus der freien Enzyklopädie Wikipedia und steht unter der GNU-Lizenz für freie Dokumentation; der Urheber dieses Bildes ist Tom Cat)

Mesozoikums (von $\mu \varepsilon \sigma \sigma \sigma$ (griech.) *mittlere* und $\zeta \omega \omega$ (griech.) *leben*), also etwa von $-2, 6 \cdot 10^8 \cdot y$ bis $-6, 6 \cdot 10^7 \cdot y$.

Der Konfiguration der weitgehend gleichmäßig über den Globus verteilten Landmasse entspricht noch am ehesten die heutige Land/Meer-Verteilung. Diese Verteilung ist, jeweils über den Breitengrad gemittelt, in der Abb. 33 wiedergegeben.

Die Vereisung der Erdoberfläche (-)

.

Wie wir bereits im Abschnitt 8.7.1 gesehen haben, ist für die mittlere Temperatur der Erdoberfläche und damit für das globale Klima von entscheidender Bedeutung, wie groß der Anteil der Erdoberfläche ist, der ständig von einer Eisschicht bedeckt ist. Die



Abb. 33 Aktuelle Verteilung der Landfläche über die Breitengrade
(a) Verteilungsfunktion der normierten Landfläche
(b) über den Breitengrad gemittelter relativer Anteil an Landfläche (rot) und breitengradbezogene Dichte der Landverteilung

auf diesen Teil der Erdoberfläche auftreffende Sonnenstrahlung wird nämlich nahezu vollständig wieder reflektiert. Diese Größe Vereisungsgrad ist also eine besonders wichtige Kenngröße für das Systemverhalten des Erdklimas. Die in der Abb. 34 wiedergegebene Tabelle gibt einige Kenngrößen wieder, die den integralen Vereisungsgrad bestimmen, und zwar für den aktuellen Zustand und für den Zeitpunkt der maximalen Vereisung während der letzten Kaltzeit vor etwa $2 \cdot 10^4 \cdot y$. Über diese Größen gibt es in der Literatur noch durchaus unterschiedliche Zahlenangaben, so dass bei ihrer Verwendung für weiter gehende überlegungen noch eine gewisse Vorsicht geboten ist. Die rot wiedergegebenen Zahlenwerte habe ich aus anderen Angaben unter Verwendung mir plausibel erscheinender Annahmen abgeschätzt.

Diese Zahlen lehren uns, dass der aktuelle Vereisungsgrad in seinem Absolutwert insbesondere durch die Oberfläche des nahezu vollständig mit Eis bedeckten Kontinentes Antarktis (s. Abb. 35) bestimmt ist. Zu einer Veränderung des aktuellen Wertes des Vereisungsgrades als Folge einer globalen Klimaveränderung kann jedoch die Antarktis (zunächst) kaum einen direkten Beitrag leisten, weil die sehr dicken kontinentalen Eisschichten (zunächst) nicht abschmelzen werden. Lediglich der Anteil der mit Schelfeis bedeckten Meeresfläche könnte sich ändern.

Region	eisbedeckte Fläche / 10**6 km**2	Eisvolumen / 10**6 km**3
aktuell:		
Antarktis Grönland Gebirgsgletscher Eiskappen	14 1,7 0,05	25,4 2,85 0,08 0,1
Insgesamt	16	28,43
Arktis (Sommer) Arktis (Winter)	7 15	
z. Ende d. Kaltzeit:		
Antarktis Grönland	15	
Inland-Gletscher	15	
Insgesamt	44	
Arktis Antarktis/Schelfeis		

Vereisung der Erdoberfläche heute und zum Ende der letzten Kaltzeit

Abb. 34 Kenndaten der Vereisung von Teilen der Erdoberfläche(a) aktuell(b) während der maximalen Vereisung in der jüngsten Kaltzeit

Die Inlandgletscher bedecken insgesamt nur einen sehr geringen Flächenanteil, so dass deren Abschmelzen wohl gut als Indikator für eine globale Erwärmung genommen werden kann. Hierzu ein Beispiel: Der Gipfelbereich des Kilimandscharo in Zentralafrika ist mit einer Gletschereiskuppe bedeckt, die u.a. auch als Süwasser-Speicher für die gesamte umliegende Region von zentraler Bedeutung ist. Das Eisvolumen dieser Kuppe hat sich während der letzten $100 \cdot y$ etwa auf $\frac{1}{4}$ reduziert. Die Inlandgletscher selbst können aber aktuell den Vereisungsgrad nicht signifikant verändern. Als kritische Elemente verbleiben der Subkontinent Grönland mit immerhin etwa 10% der aktuell vereisten Festlandfläche und die Arktis, deren vereiste Fläche zumindest im Winter der nördlichen Hemisphäre etwa so groß ist wie die Antarktis. Gerade über diese Größe ist nun eine deutliche Schrumpfung während der letzten 30 Jahre durch Messungen belegt, s. Abb. 36.

Streng mit der Vereisung verknüpft ist das jeweilige Niveau des globalen Meeresspiegels. Allerdings ist nun nicht die jeweils bedeckte Fläche entscheidend, sondern die **auf dem Festland** (s. Aufgabe 26 im Heft 3) abgelegte Menge an Eis, also in 1. Näherung dessen Volumen. Hier dominiert aber mit etwa 90% das Festlandeis der



Abb. 35 Skizze des Kontinents Antarktika und seiner aktuellen Vereisung blaue Flächen: mit Festlandeis bedeckt, Farbtiefe in Schritten von 1000 m Dicke abgestuft rote Flächen: eisfrei

türkisfarbene Flächen: Schelfeis

(Quelle: Diese Abb. basiert auf der Graphik antarctica_interglacial (2006) aus der freien Enzyklopädie Wikipedia und steht unter der Lizenz Creative Commons CC-BY-SA-2.5; der Autor ist Hanne Grobe v. Alfred Wegener Institut f. Polar- und Meeresforschung in Bremerhafen)

Antarktis. Solange also diese Menge an Eis im wesentlichen von den Klimaveränderungen (noch) nicht berührt wird, wird auch die Veränderung des Meeresspiegels moderat bleiben. Allerdings mehren sich etwa seit 2005 die Anzeichen, dass der Schmelzprozess des antarktischen Schelfeises und selbst der des Festlandeises signifikant eingesetzt hat und ständig an Geschwindigkeit zunimmt (XXX). Ein völliges Abschmelzen des Eises der Antarktis würde den Meeresspiegel um weitere $57 \cdot m$ (!) anheben. Der aktuell beobachtete Messwert beträgt

$$\frac{d\langle h\rangle}{dt} = 3 \cdot \frac{mm}{y} \tag{8.591}$$

Zum Ende der jüngsten Kaltzeit vor etwa $2 \cdot 10^4 \cdot y$ waren dagegen weite Bereiche der nördlichen Halbkugel vereist, und zwar nicht nur das hier gelegene Festland der Kontinente einschließlich deren Festlandsockel, die wegen des um ca. $110 \cdot m$ tiefer



Abb. 36 Minimalausdehnung des arktischen Meereseises im Sommer 1979 bzw. 2006 Die gelbe Linie inder linken Graphik markiert die über die Jahre 1979 bis 2004 insgesamt gemittelte Grenze des Polareises

(Quelle: Computer-Graphik auf der Basis von innerhalb des Defense Meteorological Satellite Program der NASA gewonnenen Messdaten der Mikrowellenabsorption; Autor: Greg Shirah vom NASA/Goddard Space Flight Center Scientific Visualisation Studio)

gelegenen Meeresspiegels damals zum Festland zählten, sondern auch der zwischen diesen gelegene Teil der Weltmeere, s. Abb. 37. Zur Generierung dieses Computerbildes benutzte der Autor insbesondere Daten aus [30]. Die nur geringe globale Bewölkung (s. zum Vergleich die Abb. 22 im Heft 10) entspricht dem aktuellen Kenntnisstand über diese Periode. Denn es war zu dieser Zeit auf der Erde nicht nur besonders kalt, sondern auch besonders trocken.

Die Milanković-Zyklen (-)

Bereits im Jahr 1920 ([28]) stellte der jugoslawische Astronom Milutin Milanković (* 1879 in Dali b. Essg/Österreich-Ungarn, heute Ossijek/Kroatien; † 1958 in Belgrad) die Hypothese auf, dass bestimmte Unregelmäßigkeiten in der Bewegung der Erde um die Sonne den Auslöser bilden würden für den in der Erdneuzeit gegebenen zyklischen Wechsel zwischen Warm- und Kaltzeiten. Eine Zusammenfassung seiner Überlegungen und Rechnungen zu diesem Thema findet sich in einem von der damaligen Königlich Serbischen Akademie 1941veröffentlichen Buch ([29]), das wegen der Kriegswirren nur in wenigen exemplaren gedruckt wurde und heute nur sehr schwierig verfügbar ist. Seitdem werden diese Unregelmäßigkeiten häufig unter dem Namen Milanković-Zyklen zusammen gefasst. Es sind dies die Schwankungen folgender Bahndaten:

1. Die *Exzentrizität der Erdbahn*; sie schwankt innerhalb von ca. $1 \cdot 10^5 \cdot y$ fastperiodisch zwischen den Werten 0,005 und 0,06.



Abb. 37 Vereisung der Erdoberfläche vor $2 \cdot 10^4 \cdot a$ (Quelle: diese Abb. basiert auf der Graphik IceAgeEarth aus der freien Enzyklopädie Wikipedia und steht unter der Creative Commons Licence 3.0 Der Autor ist Ittiz)

- 2. Die Schiefe der Ekliptik (s. Abschnitt 3.5.2); sie schwankt mit einer Periode von ca. $4 \cdot 10^4 \cdot y$ um die Werte 22, 1° und 24, 5°.
- 3. Die *Periheldrehung.der Erdbahn*; also die (relativ zum Fixsternhimmel gemessene) Rotation der Erdbahn-Ellipse um die Sonne mit einer Periode von 1, $115 \cdot 10^5 \cdot y$;
- 4. Die Präzession der Drehachse relativ zum Fixsternhimmel mit einer Periode von 2, 57 $\cdot 10^4 \cdot y$.

Gemeinsame Ursache für die 3 erstgenannten Effekte ist die Störung des $\frac{1}{2}$ -Verhaltens des auf die Erde wirkenden Gravitationspotenzials insbesondere durch die übrigen Planeten. Hierbei überwiegt der Einfluss der Planeten Jupiter und Venus auf Bewegung der Erde. Die Präzession der Drehachse der Erde dagegen folgt unmittelbar aus den Kreiselgesetzen im Zusammenwirken mit den Gezeitenkräften von Sonne und Mond. Die vektorielle Addition der beiden letztgenannten Bewegungen resultiert in einer Verschiebung der Phasenlage zwischen dem Frühlingspunkt (in der im Abschnitt 3.5.1 angegebenen Definition) und dem Perihel (Absatz Elementar-Geometrie von Gerade, Dreieck, Kreis und Ellipse ab S. 101) der Ellipsenbahn der Erde. Hieraus resultiert eine Oszillation in der Intensität der Jahreszeit-Effekte, jedoch nicht einheitlich für alle Regionen der Erde, sondern auf der nördlichen und der südlichen Halbkugel jeweils gegen einander versetzt: Auf der nördlichen Halbkugel sind die Jahreszeit-Effekte am stärksten ausgeprägt, wenn der Frühlingspunkt genau um 90° gegenüber dem Perihel verzögert ist. Dann nämlich fällt dort die Sommer-Sonnenwende genau mit dem Perihel zusammen und entsprechend die Winter-Sonnenwende mit dem Aphel. Die Periode dieser Wanderung des Frühlingspunktes auf der Erdbahn-Ellipse beträgt 2,093 \cdot 10⁴ \cdot y. Diese Bewegung wird oft als Präzession bezeichnet, eine Wortwahl, die aus meiner Sicht zumindest aus didaktischer Sicht ungeschickt ist, da dieser Begriff primär für die Reaktion rotierender Körper auf äußere Kippmomente benutzt wird (s. Abschnitt 3.3.4).

Alle diese Effekte, auch die Oszillation der Exzentrizität (s. Aufgabe 21) beeinflussen **nicht** den **Jahresmittelwert der globalen Sonneneinstrahlung**, sondern "nur" die Intensität der Jahreszeit-Effekte.

Ich nutze die Gelegenheit, bei der wir die verschiedenen real auftretenden Störungen der einfachen Keplerbewegung der Erde um die Sonne diskutiert haben, um einen an vielen Stellen (und nicht nur in der Astronomie) wichtigen Begriff zu erläutern, nämlich den der *Laplace-Ebene*:

Definition 182 Die Laplace-Ebene der Zentralbewegung eines Körpers ist diejenige Ebene, in der über eine ausreichend lange Zeit gemittelt die Bewegung dieses Körpers erfolgt.

Insbesondere für die Angabe von Verkippungswinkels zwischen 2 verschiedenen Bewegungen ist diese Definition von fundamentaler Bedeutung.

Rückkopplungen im globalen Klima-System der Erde (-)

Wir werden nun das Klima-System der Erde nach Wirkungsbeziehungen durchsuchen, die zu einer signifikanten *Rückkopplung* führen, wie wir sie bereits einführend im Abschnitt 2.6.2 diskutiert haben (s. auch Kapitel 14.5). Denn von ihnen müssen wir insbesondere starke Auswirkungen auf die langfristige Entwicklung des globalen Klimas erwarten. Da der für die solare Einstrahlung geltende Absorptionskoeffizient $\langle \varepsilon_a \rangle$ der Erdoberfläche die wichtigste Stellgröße in diesem System ist, über die die Temperatur der Erdoberfläche verändert werden kann, fragen wir zunächst nach mit dieser Größe verbundenen möglichen Rückkopplungen.

Eine wichtige (vermutlich die wichtigste) mit dieser Größe verknüpfte derartige Rückkopplung ist die **partielle Vereisung** insbesondere des Festlands: Nimmt die mittlere Temperatur der Erdoberfläche z.B. leicht ab, dann verschiebt sich die Grenze der Vereisung (mittlere lokale Temperatur $< 0^{\circ}C$) zu niedrigeren Breitengraden, d.h. der Anteil der vereisten Erdoberfläche nimmt zu. Dadurch nimmt die Größe $\langle \varepsilon_a \rangle$ ab, was zu einer weiteren Erniedrigung der Temperatur führt. Es liegt also eine **Mittkopplung** vor. Um zu prüfen, ob dieser Effekt zu einer Instabilität des Systems führt, führen wir - genau so wie später bei der Betrachtung der Stabilität von elektronischen Regelkreisen (s. Absatz ab S. 1926) - ein Gedanken-Experiment aus: Wir schneiden diesen Wirkungskreis an einer geeigneten, im Prinzip beliebigen Stelle auf, verändern die Wirkungsgröße X an dieser Stelle auf einer Seite dieser Trennstelle um einen geringen Wert δX_e und berechnen die daraus resultierende Veränderung δX_a an der anderen Seite der Trennstelle. Die Größe

$$V = \frac{\delta X_a}{\delta X_e} \tag{8.592}$$

bezeichnen wir als die *Kreisverstärkung* dieses rückgekoppelten Systems. Notwendige Bedingung für die Stabilität des Systems bzgl. dieses Rückkopplungs-Mechanismus ist, dass für genügend langsame Prozesse gilt

$$V < 1$$
 (8.593)

Wir werden uns nun durch eine stark vereinfachte Modellrechnung eine erste Orientierung über diese Temperatur-Kreisverstärkung V im Klima-System der Erde verschaffen. Dabei werden wir uns auf die Betrachtung der mittleren lokalen Jahrestemperatur der Erdoberfläche und deren Abhängigkeit vom Breitengrad beschränken, weil sie primär bestimmt, ob sich an der betrachteten Stelle über mehrere Jahre hinweg eine Vereisung aufbaut bzw. erhält oder nicht. Diese schätzen wir aus dem im Absatz Das lokale Klimamodell ohne Wärmespeicher (S. 964) erarbeiteten lokalen Klimamodell ab (Gl. 8.511), berücksichtigen jedoch zusätzlich noch von den im Absatz Das lokale Klimamodell mit Wärmespeicher (S.968) gewonnenen Erkenntnissen die empirisch bestimmte Temperaturverschiebung δT , die aus den entlang der Längengrade wirksamen thermischen Ausgleichsströmen resultiert. Mit Hilfe der aktuellen Landmassenverteilung (Absatz S. 1017) sind wir dann in der Lage, diese Temperatur-Kreisverstärkung explizit zu berechnen. Für die nun folgende stark vereinfachte Rechnung wollen wir die Landmassenverteilung durch eine Dichte $f_A(\varphi)$ kennzeichnen, bei der die **gesamte** auf der nördlichen **und** der südlichen Erdhalbkugel an dem jeweiligen (absoluten) Breitengrad φ vorhandene Landmasse zusammen gefasst ist. Zunächst berechnen wir die bei einer für alle Breitengrade **gleichen** Temperaturänderung $\langle \delta T_1 \rangle$ resultierende Veränderung $\delta \varphi$ der Breitengradzone mit ständiger Vereisung,

$$\delta\varphi = -\left\langle\delta T_1\right\rangle \cdot \left(\frac{dT(\varphi)}{d\varphi}\right)_{T(\varphi)=0^\circ C}^{-1}$$
(8.594)

Die Größe $\frac{dT(\varphi)}{d\varphi}$ entnehmen wir aus der in der Abb. 13 dargestellten Funktion für den Jahresmittelwert der lokalen Bodentemperatur. Sodann bestimmen wir mit Hilfe der Landmassenverteilung (Abb. 33) die zugehörige Zunahme $\delta A_{\text{vereist}}$ an ständig vereister Landfläche

$$\delta A_{\text{vereist}} = A_{\text{Festl.}} \cdot f_A(\varphi) \cdot \delta \varphi \tag{8.595}$$

Die Veränderung des (mittleren) Absorptionskoeffizienten der Erdoberfläche berechnet sich dann wie folgt:

$$\langle \varepsilon_a \rangle \approx \frac{0, 1 \cdot A_{\text{vereist}} + 0, 65 \cdot (A_{\text{Erde.}} - A_{\text{vereist}})}{A_{\text{Erde.}}} \Rightarrow$$
 (8.596)

$$\delta \langle \varepsilon_a \rangle = \frac{\delta A_{\text{vereist}}}{A_{\text{Erde.}}} \cdot (0, 1 - 0, 65) = -0, 55 \cdot \frac{\delta A_{\text{vereist}}}{A_{\text{Erde.}}}$$
(8.597)

Da wir vereinfachend annehmen wollen, dass sich der Treibhauseffekt bei dem betrachteten Prozess nicht ändert, verwenden wir zur Berechnung der aus $\delta \langle \varepsilon_a \rangle$ resultierenden Veränderung δT_2 der global gemittelten Jahrestemperatur die Gl. 8.505,

$$\langle T_0 \rangle = T_{ref} \cdot \frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_e} = 255 \cdot K$$
 (8.598)

Dann gilt

$$\delta T_{2} = T_{ref} \cdot \frac{\delta \langle \varepsilon_{a} \rangle}{\varepsilon_{e}} = \langle T_{0} \rangle \cdot \frac{\delta \langle \varepsilon_{a} \rangle}{\varepsilon_{a}} \Rightarrow$$

$$V = \frac{\delta T_{2}}{\langle \delta T_{1} \rangle} = -\frac{\langle T_{0} \rangle}{\varepsilon_{a}} \cdot 0,55 \cdot \frac{A_{\text{Festl.}}}{A_{\text{Erde.}}} \cdot f_{A}(\varphi) \cdot \left(\frac{dT(\varphi)}{d\varphi}\right)_{T(\varphi)=0^{\circ}C}^{-1}$$

$$= +\frac{\langle T_{0} \rangle}{\varepsilon_{a}} \cdot 0,55 \cdot \frac{A_{\text{Festl.}}}{A_{\text{Erde.}}} \cdot f_{A}(\varphi) \cdot \left| \left(\frac{dT(\varphi)}{d\varphi}\right)_{T(\varphi)=0^{\circ}C}^{-1} \right|$$

$$(8.600)$$

Das Ergebnis entspricht der Tendenz nach unserer Erwartung: Die Verstärkung ist immer **positiv**, dieser Mechanismus entspricht immer einer **Mitkopplung**, einer Verstärkung jeder durch andere Effekte initiierten zeitlichen Änderung der Temperatur

1026

der Erdoberfläche! Welchen Zahlenwert diese Größe V jeweils annimmt, hängt insbesondere von dem Betrag des an der aktuellen Vereisungsgrenze vorliegenden Temperaturgradienten $\left(\frac{dT(\varphi)}{d\varphi}\right)$ ab, sowie von der an dieser Stelle vorliegenden Dichte $f_A(\varphi)$ der Landmassenverteilung. Die Mitkopplung wird um so stärker, je **kleiner** dieser Temperaturgradient ist, je stärker also die longitudinalen Wärmeausgleichsströme ausgeprägt sind, insbesondere also die longitudinalen vom Äquator zu den Polen gerichteten Meeresströmungen. Zum besseren Verständnis dieses Sachverhaltes betone ich, dass man intuitiv leicht dazu neigt, das Gegenteil zu erwarten, dass nämlich ein **stärkerer** Wärmeausgleich zwischen den polaren Bereichen der Erde und den Bereichen niedrigerer Breitengrade die weitere Vereisung **erschwert**. Da ich in der benutzten Näherungsrechnung eine Vereisung von Meeresflächen ausgeschlossen habe (was nahe an den Polen sicherlich falsch ist), wird die Kreisverstärkung in Bereichen ohne Landmasse ($f_A(\varphi) = 0$) in dieser Näherung in jedem Fall gleich Null,

$$V(\varphi : f_A(\varphi) = 0) = 0$$
(8.601)

Das Ergebnis dieser Näherungsrechnung ist in der Abb. 38 wiedergegeben und zwar einmal für die aktuell gegebene Konfiguration der Kontinente und zum anderen für eine Festlandverteilung, wie sie in der als *Perm* bezeichneten erdgeschichtlichen Periode vorlag, als der überwiegende Teil des Festlandes zu dem Superkontinent Pangaea vereinigt war.





- (a) abgeschätzt für die aktuelle Konfiguration der Kontinente (rot)
- (a) abgeschätzt für die Festlandkonfiguration des Superkontinents Pangäa (grün)

Wichtig ist zunächst einmal die Erkenntnis, dass der Zahlenwert der auf diese

Weise und unter den erläuterten vereinfachenden Annahmen für den betrachteten Mechanismus berechneten Kreisverstärkung von der Größenordnung 1 ist (und nicht etwa z.B. nahe 10^{-2} oder gar nahe 10^{+2}). Hieraus folgt nämlich:

- Die Rückwirkung einer Veränderung der Erdbodentemperatur auf die Wärmestrombilanz über die Veränderung des vereisten Flächenanteils der Erde ist ein wichtiger, für das Verständnis des globalen Klimasystems und seiner zeitlichen Entwicklung vermutlich sogar essentieller Mechanismus.
- Das System bleibt jedoch empfindlich für aus anderen Quellen herrührende Einflüsse.

Im Rahmen dieses Modells kommen wir daher zu folgenden Schlussfolgerungen: Die Werte dieser Kreisverstärkung liegen oberhalb der Stabilitätsgrenze von 1,0, wenn die aktuelle Vereisungsgrenze bei genügend **hohen** Breitengraden ($\varphi > 70^{\circ}$) oder (bereits) bei genügend **niedrigen** Breitengraden ($\varphi < 40^{\circ}$) liegt. In beiden Fällen setzt sich eine einmal angeworfene zeitliche Veränderung der Vereisungsgrenze selbsttätig und in derselben Richtung fort, auch wenn die Primärursache, die diesen Prozess angeworfen hat, bereits abgeklungen ist. Dieses gilt für **beide** Richtungen der Veränderung! Der Prozess kommt erst zum Stillstand, wenn die Vereisungsgrenze Breitengrade erreicht hat, in denen die Kreisverstärkung unter den Wert 1,0 sinkt. Allein auf Grund der Kugelgestalt der Erde ist diese Bedingung in unserer extrem vereinfachten Näherung zum einen immer bei ausreichend hohen Breitengraden $\varphi \leq 90^{\circ}$ erfüllt.

Das Klimasystem der Erde stellt also ein System dar, dass in Form von Kippschwingungen zwischen 2 extremen Zuständen der Vereisung oszillieren kann. Dieses Verhalten ähnelt stark dem einer elektronischen Multivibrator-Schaltung (s. Abschnitt 14.6.4). Ob sich das System wie ein selbst schwingender astabiler Multivibrator verhält oder eher wie ein sog. Flip-Flop, das erst auf einen (ausreichend starken) externen Impuls hin von dem einen metastabilen Zustand in den anderen wechselt, hängt insbesondere von den in dem System vorliegenden Speichermechanismen ab. Führen diese dazu, dass das System jeweils deutlich über den zum Wert V = 1, 0gehörenden Zustand hinaus gelangt, bis es seinen (momentan) stationären Zustand erreicht hat, dann wird es von selbst nicht mehr aus diesem Zustand heraus können. Sind dagegen nur relativ schwache Speicherungsmechanismen wirksam, so wird es sehr nahe bei dem Zustand mit V = 1,0 zum Stillstand kommen. Dann genügt eine kleine Störung in die entgegen gesetzte Richtung, um das System wieder in die entgegen gesetzte Richtung zu treiben. Sind die in einem aktuell vorherrschenden Zustand des Klimasystems aktiven Speicherungsmechanismen ausreichend klein, so wird das System auf Störungen mit stochastischem Zeitverlauf (also mit insbesondere ständig wechselndem Vorzeichen) mit einer ebenfalls stochastischen Antwort reagieren: Die Vereisungsänderung wird dann immer wieder ihr Vorzeichen wechseln.

Das Klima der Erde (-)

In die Struktur der in der Abb. 38 dargestellten Funktion geht auf Grund unseres Ansatzes (insbesondere der Näherung der 1-dimensionalen Klima-Modells) von der jeweils vorliegenden Landmassenverteilung nur die entlang des jeweiligen Breitengrades aufsummierte Flächendichte ein. Daher ergeben sich für die aktuell gültige Verteilung einerseits und für die Landmassenverteilung, die für den im Perm $(t \approx -2, 25 \cdot 10^8 \cdot y)$ angenommenen Superkontinenten Pangaea abgeschätzt worden ist (s. Abb. 32), andererseits keine eklatanten Unterschiede. Bei der Pangaea-Konstellation ist nur auch die südliche Polkappe vom Meer bedeckt, und das Festland beginnt auch auf der nördlichen Halbkugel erst bei etwas niedrigeren Breitengraden als in der aktuellen Situation.

Die von mir an dieser Stelle benutzte Näherung enthält insbesondere noch eine eigentlich nicht zulässige Vereinfachung: Wir haben die durch die Vereisung erzeugte starke Inhomogenität des Absorptionskoeffizienten der Erdoberfläche unberücksichtigt gelassen. Dadurch wird sich das meridiale Temperaturprofil der Erdoberfläche stark verändern. Ich gehe allerdings davon aus, dass sich dadurch primär die Zahlenwerte der Vereisungsgrenzen verändern werden, jedoch nicht das grundsätzliche Verhalten des globalen Klimasystems. Ich werde diesen Fehler beheben und den im aktuellen Absatz beschriebenen Rechengang aktualisieren, sobald der Absatz *Das 1-dimensionale globale Klima-Modell* (S. 973) fertig gestellt ist und ich insbesondere die hierfür erforderlichen numerischen Berechnungen abgeschlossen habe.

Durch den Wert der Kreisverstärkung der Vereisung alleine ist jedoch noch nicht die **Geschwindigkeit** vorgegeben, mit der dieser Veränderungsprozess abläuft, und auch noch nicht die Zeitkonstante, mit der eine an einer Stelle aufgezwungene Störung durch diesen Wirkungskreis hindurch läuft. Diese Zeitkonstante legt aber auch die Mindestzeit fest, die eine derartige Störung andauern muss, damit sie sich im Klima-System insgesamt auswirken und diesen Veränderungsprozess auslösen kann. Um eine Vorstellung von diesen Zeitkonstanten zu erhalten, müssen nun doch die Energiebilanzen und die beteiligten Speichermechanismen im Detail betrachtet werden. Erst durch die Erarbeitung der Dynamik dieser Prozesse ergibt sich auch die Periodendauer des Gesamtprozesses

Ausgehend vom Zustand der maximalen Erwärmung der Übergang von der Warmzeit zur Kaltzeit

bis zum Zustand der maximalen Vereisung und danach der Übergang von der Kaltzeit zur Warmzeit

bis hin zum Zustand der (erneuten) maximalen Erwärmung.

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

Die zweitwichtigste Stellgröße für die Temperatur der Erdoberfläche ist der *Treibhauseffekt* mit einem aktuellen Wert von $33 \cdot K$. Würde dieser Mechanismus vollständig ausfallen, hätte dies dieselbe Auswirkung wie eine Abnahme der solaren Einstrahlung auf etwa 61% (!) des aktuellen Wertes. Daher stellt sich die Frage, ob in Bezug auf den Treibhauseffekt als relevante Stellgröße ebenfalls ein Rückkopplungsmechanismus existiert, der ähnlich klar erkennbar ist wie der zum Vereisungsgrad gehörende Effekt. Ich sehe mich bisher nicht in der Lage, einen derartigen in sich geschlossenen Mechanismus angeben zu können. Dies bedeutet jedoch keinesfalls, dass die Konzentration an Treibhausgasen in der Atmosphäre für die Entwicklung des globalen Klimas irrelevant wäre. Zum einen haben wir bereits erkannt, dass der jeweils vorhandene Treibhauseffekt bestimmt, ob überhaupt eine Vereisungs-Oszillation möglich ist oder nicht. Sobald nun andererseits im Zuge einer Vereisungs-Veränderung sich auch der Treibhauseffekt verändert, beeinflusst dies maßgeblich die Geschwindigkeit dieser Vereisungs-Veränderung. Ich sehe als Prozesse mit signifikantem Potenzial bzgl. der Veränderung des Treibhauseffektes insbesondere die nachfolgend skizzierten Mechanismen:

- 1. Die Langzeit-Einlagerung von biologisch gebundenem CO_2 der Atmosphäre in Sumpf- und Moor-Gebieten: Sinken die Reste abgestorbener Pflanzen in diesen Gebieten auf den Boden, so werden sie dort in der nahezu O_2 -freien Umgebung nicht vollständig biologisch abgebaut, sondern in den Boden eingelagert und bilden dort langfristig betrachtet Torf-ähnliche Sediment-Schichten. Hierdurch wird der Atmosphäre CO_2 entzogen. Da es sich hierbei immer nur um einen gewissen Bruchteil des aktuell durch die Photosynthese neu gebundenen CO_2 handelt, ist dieser Prozess relativ langsam.
- 2. Das Vordringen der Vereisung in Ebenen mit Baum- oder zumindest Tundra-typischem Bewuchs. Durch die Umwandlung der biologisch aktiven Landflächen in Permafrostböden wird die weitere Verwesung der zu diesem Zeitpunkt im Boden enthaltenen Pflanzenreste unterbunden. Insgesamt betrachtet wird der Atmosphäre wieder CO_2 entzogen.
- 3. Das Einfrieren der Photosynthese: Mit zunehmender Vereisung und mit dem Absinken der mittleren Jahrestemperatur kommt die Photosynthese in immer größeren Anteilen der Erde nahezu zum Erliegen und damit die Bindung von atmosphärischem CO_2 .
- 4. Die Überflutung von Moor-Gebieten durch einen starken Anstieg des Meeresspiegels als Folge eines Rückgangs der globalen Vereisung. Enthalten diese Moorgebiete bereits ausreichend dicke Torfschichten, werden diese nun über die nun wirksamen Gezeitenströme mit Sauerstoff versorgt und biologisch abgebaut, so dass der über lange Zeiträume gespeicherte Gehalt an C als CO_2 an die Atmosphäre abgegeben wird. Da bei diesem Prozess C-Mengen freigesetzt werden, die vorher über sehr lange Zeit eingelagert wurden, kann er den Treibhauseffekt in relativ kurzen Zeiten deutlich verändern.
- 5. Das Auftauen bisheriger Permafrostböden durch den Rückgang der Vereisung. So entstehen Sumpf-Gebiete, in denen die Verwesung der über lange Zeit ange-

sammelten biologischen Reste massiv einsetzt. In relativ kurzer Zeit werden so große Mengen an CO_2 und CH_4 an die Atmosphäre abgegeben. Auch dieser Prozess setzt in relativ kurzen Zeiten *C*-Mengen frei, die vorher über sehr lange Zeit eingelagert wurden. Er kann also ebenfalls den Treibhauseffekt in relativ kurzen Zeiten deutlich verändern.

Von den oben geschilderten Mechanismen haben die Mechanismen 1, 2, 4 und 5 einen die jeweils aktuell vorherrschende Vereisungsrichtung **verstärkenden** Effekt. Sie entsprechen also einer **positiven** Rückkopplung des Wirkungskreises. Der Mechanismus 3, zusammen mit dem durch den Vulkanismus bedingten ständigen Eintrag von CO_2 in die Atmosphäre, könnte für die Vorzeichenumkehr der Vereisungsveränderung am Punkt **maximaler** Vereisung verantwortlich sein.

Der Umfang, in dem diese Mechanismen wirken können, beeinflusst also maßgeblich Form, Amplitude und Frequenz dieser Vereisungs-Oszillationen.

8.7.7 Eine Deutungs-Hypothese des globalen Klimas (-)

In diesem Abschnitt werde ich versuchen, eine Deutung für die wichtigsten Entwicklungen des Erdklimas zu geben. Es geht dabei insbesondere um eine schlüssige Erklärung für folgende Fakten:

- 1. Die erdgeschichtlich relativ frühe Erwärmung der Erdoberfläche auf Temperaturen der Größenordnung $300 \cdot K$, obwohl die Sonne zu dieser Zeit erst etwa $80 \cdot \%$ ihres heutigen Strahlungs-Energiestroms erreicht hatte;
- 2. das mehrmalige Auftreten von mehrere $10^7 \cdot y$ andauernden Eiszeitaltern innerhalb des ansonsten meist relativ warmen Klimas während einer Zeitspanne von insgesamt etwa $3, 3 \cdot 10^9 \cdot y$; diese Zeitspanne umfasste das gesamte Archaikum und das sich daran anschließende Proterozoikum; sie dauerte also etwa bis zur Zeit vor $5, 4 \cdot 10^8 \cdot y$;
- 3. der Beginn einer fast periodischen Abfolge von Warm- und Kaltzeiten zu Beginn des Pleistozaens vor etwa 1,8 · $10^6 \cdot y$; (XXX: Periodendauer ergänzen) und schließlich
- 4. das Einrasten in den Zustand nahezu konstanter Temperatur mit Beginn des Holozaens vor etwa 1, $2 \cdot 10^4 \cdot y$.

Alle diese Fakten sind durch Messdaten belegt und in den vorausgegangenen Absätzen bereits ausführlich diskutiert worden. Mit der nun folgenden zusammenfassenden Interpretation verfolge ich auch das Ziel, dem Leser klar zu machen, dass man die Aussagekraft und Verlässlichkeit einer jeden Theorie des **aktuellen** globalen Erdklimas insbesondere dadurch bewerten kann, dass man ihre Verlässlichkeit bei der Interpretation erdgeschichtlich **früherer** Klimasituationen betrachtet. Um dem Leser eine ausgewogene Wertung meiner nun folgenden Deutungs-Hypothese zu ermöglichen, weise ich darauf hin, dass es für die oben aufgeführten Phänomene noch keine von den Experten bereits weitgehend **einheitlich akzeptierten** Deutungen gibt. Vielmehr findet hierzu in vielen Details noch eine engagierte, oft kontroverse wissenschaftliche Auseinandersetzung statt. Es blieb mir daher gar nichts anderes übrig, als im Folgenden meine ganz persönliche Interpretation zu schildern. Allerdings habe ich zu deren Formulierung im Rahmen meiner Möglichkeiten intensiv die Literatur zu Rate gezogen. Nahezu alle Fakten und Zahlenwerte, die ich im folgenden zitieren oder verwenden werde, habe ich in den vorausgegangenen Abschnitten bereits ausführlich behandelt und ihre Herkunft belegt. Ich werde sie nun lediglich verbal zusammenfassen und zu einer einheitlichen Deutungs-Hyphothese komprimieren.

Wir diskutieren zunächst die Bandbreite an Veränderungen der Oberflächentemperatur der Erde, die allein über den für die solare Einstrahlung geltenden Absorptionskoeffizienten $\langle \varepsilon_a \rangle$ der Erdoberfläche möglich sind. Die Größe $\langle \varepsilon_a \rangle$ lässt sich in signifikantem Umfang nur durch eine Veränderung des Vereisungsgrades der Erdoberfläche verändern. Selbst eine Änderung des Land/Masse-Verhältnisses z.B. durch Veränderung des Meeresspiegels oder eine Bewaldung oder umgekehrt eine Versteppung großer Landbereiche ändert den Absorptionskoeffizienten nur wenig (s. Abschnitt 8.11). Nehmen wir den aktuell geltenden Wert von $\langle \varepsilon_a \rangle = 0, 63$ zusammen mit dem aktuellen Wert 0,039 für den Anteil der vereisten Erdoberfläche (Land und Meer) an der gesamten Erdoberfläche als Orientierung, so schätzen wir daraus für die eisfreie Erde einen Wert ab von

$$\langle \varepsilon_a \rangle_{\text{eisfreie Erde}} \approx \frac{0,63-0,1\cdot 0,039}{0,961} = 0,65$$
 (8.602)

Ein weiterer signifikanter Anstieg von $\langle \varepsilon_a \rangle_{\rm Erde}$ über den angenommenen Wert 0,65 hinaus ist völlig unrealistisch. Eine völlig vereiste Erde dagegen hat einen mittleren Absorptionskoeffizienten von etwa

$$\langle \varepsilon_a \rangle_{\text{vereiste Erde}} \approx 0, 1$$
 (8.603)

Dieser Variationsbreite

$$0, 1 \leq \langle \varepsilon_a \rangle_{\text{Erde}} \leq 0, 65 \tag{8.604}$$

entspricht eine Veränderung der von der Erdoberfläche absorbierten Strahlungsenergie um den Faktor 6,5! Aus dieser Veränderung von $\langle \varepsilon_a \rangle$ resultiert (bei konstantem Treibhauseffekt) eine Veränderung der Temperatur der Erdoberfläche von ca. (s. Gl. 8.490)

$$-79^{\circ}C \leq \langle T_{\text{Erdoberfl.}} \rangle \leq +17^{\circ}C$$
 (8.605)

Die mittlere Temperatur der Erdoberfläche reagiert also äußerst empfindlich auf eine Veränderung des (über ein Jahr gemittelten) Vereisungsgrades der Erdoberfläche. Die zweitwichtigste Stellgröße für die Temperatur der Erdoberfläche ist der

Treibhauseffekt mit einem aktuellen Wert von $33 \cdot K$. Eine Bandbreite für die unter realistischer Betrachtung in den jeweiligen Extremfällen zu erwartenden Werte dieser Größe ist schwer anzugeben. Ich gehe davon aus, dass der Wert sich im Vergleich zur aktuellen Situation bereits durch moderate Veränderungen der Zusammensetzung der Erd-Atmosphäre zumindest halbieren und auch verdoppeln lässt.

Leichte Veränderungen der Intensität der Sonnen-Einstrahlung, wie sie z.B. durch Variationen in dem von der Sonne insgesamt abgestrahlten Energiestrom auftreten, haben im Vergleich zu den vorgenannten Effekten nur vergleichsweise geringe Auswirkungen. Z.B. ist durch Messungen abgesichert, dass die in diesem Zusammenhang in der öffentlichen Diskussion des öfteren angeführten Sonnenflecken mit einer Schwankung des solaren Energiestroms um lediglich ca. $0, 1 \cdot \%$ verbunden sind!

Die Erde kann also selbst bei einer gegenüber der aktuellen Sonnen-Intensität unveränderten solaren Einstrahlung zum einen auch in einem **relativ kalten Zustand** existieren mit einer mittleren Temperatur der Erdoberfläche **deutlich unter** $0^{\circ}C!$ Voraussetzung hierfür ist ein mittlerer Absorptionskoeffizient für sichtbare Strahlung von deutlich unter 0,65 und ein nicht zu hoher Treibhauseffekt. Die Atmosphäre muss also stark verarmt an Treibhausgasen sein, das sind insbesondere Wasser, Kohlenstoffdioxid und Methan. Der Zustand einer Erde mit weitgehend vereister Oberfläche war also während der gesamten erdgeschichtlichen Zeiträume grundsätzlich energetisch möglich.

Die Erde kann aber auch in einem Zustand relativ hoher Oberflächen-**Temperatur** und damit einer weitgehend oder vollkommen eisfreien Oberfläche existieren. Auch dieser Zustand ist energetisch möglich! Voraussetzung ist nun ein relativ hoher mittlerer Absorptionskoeffizient für sichtbare Strahlung (z.B. 0, 65) und ein ausreichend hoher Treibhauseffekt. Die Erdoberfläche muss also weitgehend eisfrei sein, und die Atmosphäre muss in ausreichender Konzentration Treibhausgase enthalten. In beiden Fällen ist die Frage lediglich, ob der jeweilige Zustand auch stationär ist, d.h. ob es einer ausreichend **starken** Störung bedarf, um die Erde aus diesem Zustand herauszuholen, oder ob sie von alleine (z.B. bereits als Folge einer relativ schwachen Störung) in einen Zustand deutlich höherer bzw. tieferer Oberflächen-Temperatur übergehen kann. Nun setzt aber eine Vereisung außer in den Gipfelregionen ausreichend hoher Gebirge insbesondere in den Polregionen ein. Außerdem sind hierfür Landflächen gegenüber dem offenen Meer bevorzugt, da letzteres immer einen besseren Wärmekontakt zwischen der oberflächen-nahen Schicht und den tieferen Schichten des Meeres herstellt. Daher ist für die Möglichkeit des Übergangs der Erde in einen relativ kalten Zustand insbesondere die Position und Verteilung der Kontinente auf dem Globus von Bedeutung. Ist ein Pol oder sind gar beide Pole mit Landfläche bedeckt, oder befinden sich zumindest ausreichend große Landflächen in den jeweiligen ausreichend hohen nördlichen oder südlichen Breitengraden, so begünstigt dies beträchtlich eine Vereisung eines signifikanten Anteils der Erdoberfläche. Um diese Neigung der Erde zur selbsttätigen Veränderung ihres Vereisungsgrades zumindest in groben Näherung quantitativ zu erfassen, habe ich im Absatz S. 1025 die sog. Temperatur-Kreisverstärkung V eingeführt. Das zu einem Zeitpunkt vorliegende mittlere globale Klima der Erde wird in dieser Näherung instabil, sobald an dem Breitengrad, an dem aktuell im Mittel die Vereisungsgrenze positioniert ist, diese Größe V deutlich über dem Wert 1,0 liegt.

Die aktuell geltende Verteilung der Landmasse über die Breitengrade zeigt die Abb. 33. Die Südpol-Region wird vollständig von dem als Antarktis bezeichneten Kontinent bedeckt. Dieser trägt alleine bereits 90.% der aktuell vorhandenen Menge an Festlandeis. Da dieser Kontinent aktuell jedoch vollständig vereist ist, bewirken leichte Veränderungen der auf ihm abgelegten **Menge** an Eis keine Veränderung des Wertes $\langle \varepsilon_a \rangle$.

Die Konfiguration der Kontinente seit Beginn des Pleistozaens zeichnet sich auf folgende Weise aus:

- 1. die Landmasse ist stark im Bereich der nördlichen Erd-Halbkugel konzentriert;
- 2. die Nordpol-Region ist frei von Festland; dagegen enthält der nachfolgende Bereich hoher nördlicher Breiten einen relativ großen Flächenanteil an Festland;
- 3. die Südpol-Region wird vollständig von dem antarktischen Kontinent bedeckt; dagegen enthält der nachfolgende Bereich hoher südlicher Breiten nahezu kein Festland;
- 4. der amerikanische Kontinent und ebenso der durch Europa und Afrika gebildete Kontinentalstreifen sind bevorzugt in Nord-Süd-Richtung orientiert; sie zerteilen dadurch das Weltmeer in mehrere Streifen und begünstigen hierdurch die Bildung von in Nord-Süd-Richtung (und entgegengesetzt) orientierten vertikalen Meeresströmungen. Für überwiegend horizontal orientierte Zirkularströmungen ist zumindest der nördliche Teil des Atlantik nicht mehr breit genug, so dass für einen effektiven Wärmetransport bis in hohe geographische nördliche Breiten zwangsweise ein Mechanismus benötigt wird, der vertikale Meeresströmungen ermöglicht.

Ich werde nun versuchen, für jede der in dieser Einleitung aufgezählten klimatischen Phänomene eine konsistente Deutungs-Hypothese zu formulieren.

Die frühe Erwärmung der Erde im Archaikum (-)

Die bereits im späten Archaikum, etwa vor $2, 8 \cdot 10^9 \cdot y$ aufgetretene Erwärmung der Erdoberfläche auf eine Temperatur, die um mindestens $30 \cdot K$ bis $50 \cdot K$ über der Temperatur lag, die man aus der Gl. 8.587 (also unter Vernachlässigung eines jeden Treibhauseffektes) abschätzt, lässt nach Meinung vieler Experten (und auch meiner Einschätzung nach) nur eine Deutung zu: Die Erdatmosphäre enthielt zu dieser Zeit Treibhausgase in einer Konzentration, die diesen Temperaturunterschied bewirkten. Wollte man hierfür das in der Atmosphäre enthaltene CO_2 verantwortlich machen, hätte es nach allgemein akzeptierten Abschätzungen einer Konzentration von mehreren % bedurft. Da jedoch die aus dieser Zeit stammenden Sedimentgesteine wohl Eisen(III)-Oxid (Fe_2O_3), aber nahezu kein Siderit ($FeCO_3$) enthalten, das sich oberhalb einer Konzentration von $3, 2 \cdot \%$ an CO_2 aus Fe_2O_3 bildet, scheidet CO_2 als dominierendes Treibhausgas für diese Zeit aus. Es liegt also nahe anzunehmen, dass Methan (CH_4) zu dieser Zeit diese Funktion übernommen hat. Hierzu bedurfte es einer Konzentration von etwa $100 \cdot ppm$ ([37]). In der heutigen sauerstoff-reichen Atmosphäre ist Methan nur relativ kurzlebig, es zersetzt sich über diverse Zwischenreaktionen mit Hilfe von Radikalen (H^+ , HO^- , O_3) gemäß der Brutto-Reaktions-Gleichung

$$CH_4 + 2 \cdot O_2 \to CO_2 + 2 \cdot H_2O \tag{8.606}$$

Die mittlere Lebensdauer von Methan in der heutigen Atmosphäre schätzt man auf

$$\tau_{CH_4,\text{Atm.}} \approx 12 \cdot y$$
 (8.607)

In einer Atmosphäre ohne Sauerstoff hat Methan dagegen eine um mehrere Größenordnungen höhere Lebensdauer, so dass es einer wohl ständigen, aber nur moderat ergiebigen Methan-Quelle bedurfte, um diese Methan-Konzentration für eine längere Zeit aufrecht zu erhalten. Man geht heute davon aus, dass diese Quelle von Mikro-Organismen gebildet wurde, die ihren Energiebedarf über einen Prozess der Photosynthese deckten, der keinen Sauerstoff benötigt und als Verbrennungsprodukt Methan ausstößt. An dieser Stelle ist interessant anzumerken, dass in der weitgehend sauerstoff-freien Umgebung heißer Tiefseequellen heute noch derartige Mikro-Organismen existieren.

Die Eiszeiten der frühen Erde (-)

Als Erklärung für das Auftreten lang andauernder Eiszeiten mit nahezu vollständig vereister Erdoberfläche bietet sich folgendes Szenario an: Die Erdatmosphäre war weitgehend frei von Treibhausgasen. Allein dadurch bedingt lag die geographische Vereisungsgrenze bereits bei relativ niedrigen Breitengraden der Größenordnung 40°, s. Abschnitt 8.7.2. In diesem Bereich ist aber andererseits die Kreis-Verstärkung bzgl. der weiteren Vereisung (Gl. 8.600) bereits wieder > 1,0. Der Zustand ist also instabil und die Vereisung der Erde setzt sich selbsttätig fort, bis praktisch die gesamte Erdoberfläche vereist ist. M.a.W. ohne jeden Treibhauseffekt ist der Zustand der sog. Schneeball-Erde ([25]) der stabile Zustand des globalen Klima-Systems. Aus diesem Zustand kann sich die Erde erst befreien, wenn (durch andere, bisher nicht in die Diskussion einbezogene Mechanismen) die Erdatmosphäre wieder einen signifikanten Anteil an Treibhausgasen enthält. Der wahrscheinlichste Mechanismus hierfür ist die Freisetzung von CO_2 durch den Vulkanismus der Erde.

Als Ursache für den nahezu vollständigen Ausfall des Treibhauseffektes zum Ende des Archaikums wird heute weitgehend folgendes Szenario angenommen: In geeigneten Nischen der Biosphäre hatten sich Sauerstoff produzierende Bakterien gebildet. Mit deren Vermehrung nahm der Gehalt an dem für die anaeroben Mikroben toxischen Sauerstoff in der Atmosphäre signifikant zu und vernichtete diese letztlich nahezu vollständig. Damit aber brach auch die Methan-Produktion in sich zusammen und der Methan-Gehalt der Atmosphäre nahm relativ schnell drastisch ab. Der zu dieser Zeit vorherrschende Gehalt an CO_2 in der Atmosphäre reichte aber nicht aus, um dieser Entwicklung bzgl. des Treibhauseffektes entgegen zu wirken. Als Folge dieses Vorgangs trieb die Erde in ihre erste Phase der globalen Vereisung.

Über die während des Proterozoikums und des frühen Phaneozoikums vermutlich aufgetretenen Eiszeiten gibt es aktuell nur wenig verlässlich belegte Daten und Fakten. Es ist jeweils weder sicher, ob es sich um partielle oder um vollständige Vereisungen gehandelt hat, noch ist bekannt, ob sie jeweils aus einer Folge von Warmund Kaltzeiten bestanden oder nicht. Lediglich bei der permo-karbonischen Vereisung ist man ziemlich sicher, dass diese sich aus einer Abfolge von mehreren Warm- und Kaltzeiten zusammensetzte. Vermutlich waren es verschiedene Arten von Ereignissen, die diese Eiszeiten ausgelöst haben. Zumindest zum Teil sind es vermutlich auch extraterrestische Ereignisse gewesen, insbesondere Einschläge großer Asteroide mit der Folge, dass die aktuelle Biosphäre nahezu vollständig zerstört wurde.

Das Eiszeitalter des Pleistozaen (-)

Das Pleistozaen umfasst erdgeschichtlich betrachtet eine relativ kurze Zeitspanne von noch nicht einmal $2 \cdot 10^6 \cdot y$. Während dieser Zeit hat sich die Konfiguration der Kontinente nur unwesentlich verändert. Wir können für die nun folgende Diskussion also durchgehend die aktuell gegebene Landmassenverteilung verwenden.

Wir betrachten nun eine Ausgangssituation, in der die Erdatmosphäre Treibhausgase in einem Umfang enthält, dass die Vereisungsgrenze bei sehr hohen Breitengraden liegt. Verschiebt sich nun diese Grenze z.B. durch eine von außen aufgeprägte Störung soweit zu niedrigeren Breitengraden, dass die Vereisungs-Kreisverstärkung den Grenzwert V = 1,0 überschreitet, so setzt sich dieser Prozess selbsttätig fort, bis die Vereisungsgrenze einen Breitengrad erreicht, bei dem die Kreisverstärkung wieder den Wert 1,0 unterschreitet. In unserer im Absatz S. 1025 durchgeführten Näherungsrechnung ist dies der Wert $\varphi = 68^{\circ}$. Die Nordküste Islands z.B. liegt etwas südlich von diesem Breitengrad. Aus diesem Zustand kann sich das System nun wieder in die entgegen gesetzte Richtung bewegen, sobald es in einen Zustand leicht erniedrigter Temperatur gebracht worden ist, bei der die Verstärkung bereits wieder > 1,0 ist. Dann verschiebt sich die Vereisungsgrenze solange zu höheren Breitengraden, bis wieder V < 1,0 gilt.

Wir erwarten also, dass in dieser durch Landmassenverteilung und mittleren Treibhauseffekt gegebenen Konfiguration das Klima-System der Erde Kippschwingungen ausführt, bei denen es zwischen einem Zustand sehr geringer und einem mit deutlich stärkerer, aber weiterhin nur partieller Vereisung oszilliert. Genau dieses Verhalten ist heute für das Pleistozaen durch Messdaten belegt, s. Abb. 28: Der Übergang von einer Warmzeit in eine Kaltzeit verläuft offensichtlich immer relativ langsam, die Temperatur sinkt während nahezu der gesamten Dauer der Kippschwingung von ca. $1 \cdot 10^5 \cdot y$ annähernd monoton und gleichmäßig. Danach schnellt sie innerhalb von ca. $1 \cdot 10^4 \cdot y$ wieder auf den Maximalwert. Für dieses Verhalten, das zu einem sägezahn-ähnlichen Verlauf der Kenngrößen Temperatur und Meeresspiegel führt, biete ich dem Leser folgende, aus meiner Sicht plausible Deutungshypothese an:

Der relevante Prozess ist eine monotone Zunahme bzw. Abnahme des Vereisungsgrades der Erdoberfläche. Dieser Vereisungsgrad nimmt zu, wenn die gemittelte Strahlungsbilanz der Erde einen *Mangel* an Energie ergibt, der dadurch kompensiert wird, dass eine entsprechende Menge an Wasser gefriert. Hierzu muss Niederschlag als Schnee auf Bereiche der Erdoberfläche fallen, für die aktuell ein lokales Klima vorherrscht, bei dem dieser Niederschlag während des Sommers nicht mehr vollständig wieder schmilzt. Wegen der vorherrschenden globalen Ausgleichsströme (s. Abschnitt 8.7.4) fallen diese Niederschäge jedoch vorwiegend auf die bereits ganzjährig vereisten Teile der Erdoberfläche und lassen dort die bereits vorhandenen Eisschichten an Stärke anwachsen. Der Vereisungsgrad nimmt daher nur moderat zu, nämlich durch eine langsame Wanderung der Vereisungsgrenze in Richtung niedrigerer Breitengrade. Daher sinkt auch der Meeresspiegel stetiger und evtl. schneller als die mittlere Temperatur der Erdoberfläche.

Befindet sich dagegen das Klimasystem der Erde im Prozess der abnehmenden Vereisung, so kann der nun jeweils verfügbare **Überschuss** an Energie unmittelbar (und unabhängig von der geographischen Verteilung der Niederschlagsmengen) zum Abschmelzen der Vereisungsschichten verwendet werden. Dies wird ganz überwiegend dort stattfinden, wo sich am leichtesten eine Temperatur $T > 0^{\circ}C$ einstellen kann, also jeweils an der Vereisungs**grenze**. Dieser Prozess wird daher i.a. deutlich schneller ablaufen als der umgekehrte Prozess der Vereisung.

Viele populär-wissenschaftliche Darstellungen dieser Problematik nennen als Auslöser der Eiszeitzyklen die unter dem Stichwort *Milankoviç-Zyklen* (Absatz S. 1022) zusammengefassten Störungen der Erdbahn bzw. ihrer Position relativ zur Sonne. Wir haben jedoch bereits nachweisen können, dass diese nur einen indirekten Einfluss auf diese Kippschwingung haben können: Sie verändern nämlich primär die Intensität der **jahreszeitlichen** Oszillationen der Sonneneinstrahlung insgesamt und insbesondere ihrer Verteilung über die Erdoberfläche, jedoch nicht die über das Jahr gemittelte Gesamt-Einstrahlung der Sonne auf die Erde. Dadurch beeinflussen sie lediglich die Intensität der jahreszeitlichen **Klima**-Oszillationen. Da jedoch die jahreszeitlichen Klima-Oszillationen einen unmittelbaren Einfluss auf die momentane Geschwindigkeit der klimatischen Veränderungen im Zuge einer langfristigen Klima-Kippschwingung haben (z.B. durch Veränderung der lokalen Niederschlagsmengen), ist es absolut naheliegend anzunehmen, dass diese Erdbahn-Störungen in der Lage sind, die ansonsten *quasi frei* ablaufenden Kippschwingungen zu *synchronisieren* (zu diesem Begriff s. z.B. Abschnitt 14.9.4), wenn nur eine ihrer Perioden genügend nahe an der Eigenfrequenz dieser Kippschwingung liegt. Genau dies scheint seit Beginn des Pleistozaens der Fall zu sein.

Die nahezu synchron mit diesen Klima-Oszillationen auftretenden Oszillationen des Treibhausgases CO_2 sehe ich primär als deren **Auswirkung** und weniger als deren **Auslöser** an. Allerdings sind sie, wie bereits erläutert (Absatz S. 1025), u.a. in der Lage, die Geschwindigkeiten dieser Veränderungen signifikant zu beeinflussen. Ich vermute, dass sie es sind, die in Zusammenwirken mit der aktuellen Landmassenverteilung dafür sorgen, dass die Eigenfrequenz dieser Kippschwingung nahe bei einer der Frequenzen der Milankoviç-Zyklen liegt.

Die Auswirkung der aktuellen Konfiguration der Kontinente sehe ich insbesondere in folgendem:

- Die Bedeckung der Südpol-Region durch den als Antarktis bezeichneten Kontinent entzieht durch seine vollständige Vereisung den Weltmeeren eine Menge an Wasser, die einer Absenkung des Meeresspiegels um 72 · m entspricht. Hierdurch befinden sich ein Großteil der sog. Festlandsockel (s. Absatz S. 10.2.9) auf einem Niveau nahe dem aktuellen Meeresspiegel. Diese Konfiguration entspricht einer weiteren positiven Rückkopplung im Vereisungs-Kreislauf: Mit jeder zusätzlichen Vereisung sinkt der Meeresspiegel und stellt nun weitere erhebliche Landflächen zur nachfolgenden Vereisung bereit.
- Die bevorzugte Nord-Süd-Orientierung der Kontinente bevorzugt die Ausbildung vertikaler Meeresströmungen und unterstützt so den vom Äquator zu den Polen gerichteten Wärmeausgleich. Dadurch entsteht aber auch eine Abhängigkeit der meridialen Lage der Vereisungsgrenze von der Stärke dieser Meeresströmungen.
- Die Aufkonzentrierung der Landmasse in hohen nördlichen Breiten unterstützt ebenfalls die Klima-Kippschwingungen.

Die aktuell gegebene Struktur und Form der Landmassenverteilung begünstigt also in mehrfacher Weise die Ausbildung von klimatischen Kippschwingungen.

Das Klima im Holozaen (-)

In diesem Absatz geht es nun um die Frage, welcher neuartige Regelungs-Mechanismus die Ursache dafür ist, dass das Klima seit Beginn des Holozaens eine zu keiner Zeit davor gegebene Stabilität zeigt. Diese Stabilität zeigt sich primär in der mittleren Temperatur der Erdoberfläche, etwas weniger deutlich im Niveau des Meeresspiegels, und noch weniger deutlich in der CO_2 -Konzentration, s. Abb. 29. Ich sehe mich aktuell nicht in der Lage, für diesen Prozess eine plausibel begründbare Deutungs-Hypothese anzubieten. Wahrscheinlich ist jedoch meiner Einschätzung nach, dass hierfür Veränderungen des Treibhauseffektes von untergeordneter Bedeutung sind. Das muss jedoch keinesfalls bedeuten, dass die Menschheit nicht in der Lage wäre, durch eine ausreichend starke Veränderung des Treibhauseffektes diesen Mechanismus zu verändern oder gar ganz außer Kraft zu setzen!

Da die kurzfristigen Veränderungen von mittlerer Bodentemperatur und Meeresspiegel im betrachteten Zeitraum offenbar sehr eng mit einander korreliert sind, liegt es nahe, als Ursache für den gesuchten Regelungsmechanismus ein Zusammenwirken von Vereisungsveränderung und Meeresströmung zu vermuten etwa in folgendem Sinne: Mit einem weiteren Rückgang der Vereisung ist eine Veränderung der Meeresströmungen verknüpft, die eine Abnahme des longitudinalen Wärmetransportes vom Aquator zu den Polen bewirkt. Hierdurch reduziert sich die Kreisverstärkung der Vereisung und die weitere Vereisung kommt zum Stillstand. Trifft diese Deutung zu, dann handelt es sich letztlich nicht um einen völlig neuartigen Rückkopplungsmechanismus, sondern um eine Regelung auf den Zustand, in dem die Vereisungsgrenze genau auf dem Breitengrad mit der Kreisverstärkung V = 1,0liegt. Der Golfstrom und seine Empfindlichkeit gegenüber den Süßwassereinträgen subpolaren Ursprungs (St.-Lorenzstrom etc.) könnte zumindest z.T. diese Funktion wahrnehmen. Je nach dem Umfang dieser Einträge ändert sich nämlich das Aufteilungsverhältnis des Golfstroms in den sog. Grönlandzweig und in den Europazweig.

Der Unterschied zu den vorangegangenen Gegebenheiten am Ende einer Erwärmungsphase bestünde dann lediglich darin, dass damals dieser Mechanismus für ein sicheres Einrasten in diesen stabilen Zustand des globalen Klimas nicht ausreichte und die Erwärmung sich daher bis zu einer Situation mit vollständig oder zumindest weitgehend vollständig enteister Erdoberfläche fortsetzte.

Zusammenfassende Schlussfolgerungen (-)

Meiner Einschätzung nach ist es uns gelungen, durch die Verknüpfung

- der durch Messdaten belegten Deutung der erdgeschichtlichen Entwicklung des globalen Klimageschehens mit den jeweiligen geophysikalischen Gegebenheiten einerseits
- mit den Ergebnissen der sich ausschließlich auf die Bilanzierung der Energieströme stützenden Modellrechnungen andererseits

die zentralen Regeln herauszuarbeiten, denen das globale Klima gehorcht. Um diese in den bisherigen Abschnitten des Kapitels 8.7 bereits enthaltenen Ergebnisse klar herauszustellen, wiederhole ich sie an dieser Stelle in Form von einigen wenigen Sätzen:

1. Die zu einem bestimmten erdgeschichtlichen Zeitpunkt t vorliegende über einige Jahre und über die gesamte Erdoberfläche gemittelte Oberflächentemperatur $\langle T \rangle$ (t) der Erde ist primär und weitgehend festgelegt durch die **aktuellen** Werte des Vereisungsgrades $\gamma(t)$ der Erdoberfläche und durch den aktuellen Gehalt $n_{TG}(t)$ an Treibhausgasen in der Atmosphäre,

$$\langle T \rangle (t) = f(\gamma(t); n_{TG}(t)) \tag{8.608}$$

- 2. Das aktuelle Klima, ausgedrückt z.B. als die Abhängigkeit der an einem beliebig herausgegriffenen Breitengrad φ herrschenden über einige Jahre gemittelten Bodentemperatur $\langle T \rangle (\varphi)$ vom Breitengrad φ , ist im wesentlichen bestimmt durch den aktuellen Wert der gerade definierten Temperatur $\langle T \rangle$ (t), die aktuell vorliegende Festlandverteilung $\gamma(t)$ und durch den aktuellen Gehalt $n_{TG}(t)$ der Atmosphäre an Treibhausgasen.
- 3. Der aktuelle Gehalt an Treibhausgasen $n_{TG}(t)$ jedoch resultiert aus den zeitlich kumulierten Auswirkungen der hierfür relevanten geophysikalischen (Vulkanismus/Plattentektonik) und biologischen Prozesse (Stoffwechsel der Pflanzenund Tierwelt in den Meeren und auf dem Festland). Zu diesen sog. natürlichen Prozessen gesellt sich (spätestens) seit Beginn der Industrialisierung der durch den Menschen betriebene Eintrag von CO_2 und anderen Treibhausgasen in die Atmosphäre.
- 4. Die gesamte Historie des Erdklimas belegt eindeutig die relativ zu den geophysikalischen Vorgängen zumindest gleichgewichtige Bedeutung der biologischen Prozesse für das Klima.
- 5. Etwa seit der Mitte des Pleistozaens, also seit $9 \cdot 10^5 \cdot y$ befindet sich das Klimasystem der Erde in einem Zustand quasi-stationärer Kippschwingungen. Deren wichtigste Daten sind:

Periode	$1, 1\cdot 10^5\cdot y$
Amplitude der mittleren Temperatur	$10 \cdot K$
Amplitude des Meeresspiegels	$110 \cdot m$
Amplitude der CO_2 -Konzentration	$100 \cdot ppm$
(Unter der Amplitude verstehe ich an	dieser Stelle den Hub der jeweiligen
Kippschwingung, also den Unterschied z	wischen dem höchsten und dem niedrig-

sten innerhalb einer Periode dieser Kippschwingung auftretenden Wert) 6. Relativ bald nach Beginn des Holozaens vor ca. $1, 1 \cdot 10^4 \cdot y$ hat das Klimasystem diesen Zustand der Kippschwingung verlassen und ist in einen quasistabilen zeitlich konstanten Zustand eingerastet. Die verbleibenden stochastis-

Stabilitien Homestandom Education Service	
chen Schwankungen bewegen sich im Bereich	der Werte:
Schwankungen der mittleren Temperatur	n V

Schwahkungen	der	mittheren remperatur	$Z \cdot \Lambda$
Schwankungen	des	Meeresspiegels	$20 \cdot m$

1040

- 7. Die aktuell vorliegende Konzentration des wichtigsten Treibhausgases CO_2 von $380 \cdot ppm$ liegt um den Faktor 1,9 über dem höchsten Wert, den die CO_2 -Konzentration während des gesamten bisherigen Pleistozaens jemals angenommen hat.
- 8. Ein Anstieg der Konzentration an Treibhausgasen in der Atmosphäre bewirkt primär einen Anstieg des Widerstandes der Atmosphäre gegenüber einem durch **Strahlungsprozesse** dominierten Wärmetransport. Daher steigt zwangsläufig der relative Anteil der **Konvektionsströme** an dem gesamten vertikalen Wärmetransport. Entsprechend steigt die Intensität der **vertikal** orientierten atmosphärischen Zirkularströme (s. Absatz S. 985). Bei diesen konvektiven Wärmeströmen ist der Transport von Wasserdampf besonders effektiv. M.a.W. die Intensität der gesamten Wettertätigkeit nimmt zu, insbesondere die intregalen Niederschlagsmengen und die räumliche Ausdehnung der Luftströmungs-Strukturen. Der Gradient der mittleren bodennahen Temperatur entlang der Längengrade nimmt dagegen ab.

Diese Fakten sprechen für sich und bedürfen eigentlich keiner weiteren Interpretation: Die von der antropogen erzeugten CO_2 -Erhöhung ausgehende Gefahr ist offensichtlich, wenn auch in ihrer Stärke und Veränderungs-Geschwindigkeit schwer abschätzbar.

Ich nehme mir die Freiheit und schließe diesen Abschnitt mit einer kurzen Darstellung meiner ganz persönlichen Sicht des gesellschaftlich-politischen Status-quo dieser sog. *Klima-Diskussion*:

Ein zunehmender Teil der Weltbevölkerung, zumindest der sog. öffentlichen Meinung teilt die Befürchtung, dass der Mensch durch sein Verhalten die klimatischen Bedingungen auf der Erde insgesamt stark verändert. Diese Veränderungen könnten die Lebensbedingungen zukünftiger Generationen ernsthaft beeinträchtigen, vielleicht sogar zumindest in Teilen der Erde unerträglich machen. Als wissenschaftliche Stütze dieser Befürchtungen dienen primär

- 1. Die meteorologischen Aufzeichnungen der letzten ca. 150 Jahre, insbesondere die der letzten 30 Jahre.
- 2. Die Simulationsrechnungen der Klimaforscher. Bei diesen Rechnungen wird ein Modell der Erdoberfläche (Topographie der Meere und der Kontinente) sowie der Atmosphäre in ihrer aktuellen Zusammensetzung erstellt. Sodann wird die orts- und zeitabhängige Sonneneinstrahlung bestimmt, und es werden auf Basis der strömungsmechanischen Gleichungen die Luft- und Meeresströmungen berechnet. Das sich dabei ergebende Klimageschehen wird sodann mit den aktuell geltenden, über einige Jahre gemittelten Werten verglichen. Ist die Übereinstimmung zufrieden stellend, sieht man das Modell als *richtig* an.

Das Ergebnis dieser beiden wissenschaftlichen Arbeitsrichtungen ist insbesondere in den IPPC-Berichten zusammengefasst. Ich habe keinerlei Grund, die Seriösität und Qualität dieser Arbeiten anzuzweifeln. Meiner Einschätzung nach hat diese Vorgehensweise jedoch ernsthafte gesellschafts-psychologische Schwächen. Denn sie liefert den sog. *Klima-Skeptikern*, also der Lobby, die die Gefahren des anthropogen bedingten Klimawandels leugnen oder zumindest in ihrer Relevanz herunter diskutieren will, und ihrer Gefolgschaft die jeweiligen Gegenargumente gleich mit:

- Eine Zeitspanne von 30 Jahren sei viel zu kurz für eine statistisch verlässliche Antwort auf die Frage nach der realen Existenz des Klimawandels. Als Schlussfolgerung der sog. Klima-Skeptiker kann man oft lesen oder hören: Lasst uns besser noch 100 Jahre warten, bis wir über das weitere Vorgehen entscheiden.
- Woher nehmen die Klimaforscher die Zuversicht, dass in den bisher entwickelten Modellen zur ab-initio-Simulation des globalen Klimas nicht eine wichtige Größe, ein fundamentaler Mechanismus vergessen wurde? Die dennoch gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der Modellrechnungen und der Realität wurde vielleicht nur durch entsprechende Anpassung der noch unsicheren Parameter innerhalb des Modells erreicht. Eine **verlässliche** Vorhersage, in welcher Weise sich das globale Klima verändert, wenn sich gewisse grundlegende Parameter des Systems verändern, z.B. die CO₂-Konzentration in der Atmosphäre, sei daher über diese Modellrechnungen gar nicht möglich.

Deshalb sehe ich es gerade für die Diskussion innerhalb der nicht-naturwissenschaftlich vorgebildeten Gesellschaft für außerordentlich hilfreich an zu zeigen, dass die Grundmechanismen des globalen Klima-Geschehens bereits aus einfach nachvollziehbaren, daher weniger strittigen Rechnungen auf Basis der Bilanzierungen der beteiligten Energieströme gefolgert werden können. Die in den IPPC-Berichten zusammengefassten Ergebnisse der aktuellen Klimaforschung dienen dann nur noch zur Präzisierung und besseren Quantifizierung der auch schon ohne sie unstrittigen Fakten und Trends.

Völlig unverständlich ist mir, dass die heute bekannten und durch Messdaten belegten Fakten über das Regelungsverhalten des globalen Klimas, insbesondere

- der relativ ruhige Klimaverlauf seit ca. $11000 \cdot y$ und im Vergleich dazu
- die während des gesamten übrigen Pleistozaens dem generellen Verlauf des Wechsels von Kalt- und Warmzeiten überlagerten kurzzeitigen Klima-Kapriolen

von den Klimaforschern wohl auf ihren Konferenzen diskutiert werden, bisher aber von ihnen nicht in das Bewusstsein der Öffentlichkeit getragen wurden. Die grundsätzliche Gefahr, die durch die antropogenen Einflüsse auf das globale Klima heraufbeschworen werden, sind also nicht alleine eine Erhöhung der mittleren Jahrestemperatur der Erdoberfläche um einige $^{\circ}C$ und ein weiterer Anstieg des Meeresspiegels um einige Meter. Vielmehr besteht die reale Gefahr, dass das Regelungssystem des globalen Klimas wieder in den Zustand der kurzzeitigen quasi-chaotischen Klimasprünge zurückfällt.

Meiner Einschätzung nach ist es naheliegend, hieraus die nachfolgend skizzierten Hypothesen zu entwickeln:

- 1. Nach dem Ende der letzten Eiszeit gelang der Menschheit der kulturelle Sprung vom nomadisierenden Steinzeitmenschen, der sich primär durch die Jagd ernährte, zum sesshaften, Ackerbau und Viehzucht betreibenden Kulturmenschen. Dieser Kultursprung ereignete sich auf allen Kontinenten in etwa derselben Zeitspanne, obwohl die verschiedenen Völker keine Möglichkeit hatten, ihre jeweiligen Erfahrungen innerhalb dieser Zeitspanne über die Kontinente hinweg auszutauschen. Ursache für diese zeitgleiche Entwicklung ist das seit dieser Zeit relativ stabile Klima. Nur unter diesen Bedingungen war es möglich, Schritt für Schritt die hierfür erforderlichen Erfahrungen zu sammeln, die neuen Techniken zu entwickeln und die bereits erzielten Teilerfolge jeweils an die nachfolgenden Generationen weiter zu geben.
- 2. Bereits die auch in dieser Periode gelegentlich aufgetretenen **moderaten** Klimarveränderungen bewirkten jeweils weltweite tiefgreifende politische Bedrohungen und Veränderungen:

- das sog. 8.2-Ereignis vor ca. $8.200 \cdot y$, eine relativ rasche weitere globale Erwärmung, die den Ackerbau im sog. fruchtbaren Halbmond nahe unmöglich machte;

- die mittelalterliche *kleine Warmzeit* etwa von 900 bis 1200 n.Chr., die zur Besiedelung Grönlands führte;

- die sog. *kleine Eiszeit* zum Ende des Mittelalters etwa vom 15. bis zum 19. Jahrh., die zu Hungersnöten in weiten Teilen Europas führte.

3. Sollte diese Periode des relativ ruhigen Klimaverlaufs durch den Menschen in der Tat beendet werden, ist es fraglich, ob die heutige, hochtechnisierte und auf Besitzstand und territoriale Ansprüche fixierte Menschheit in der Lage sein wird, sich auf die dann völlig veränderten Lebensbedingungen einzustellen.

D.h. nicht nur unser Lebensstandard, sondern das Überleben der Menschheit ist durch den Klimawandel in Frage gestellt.

Ich schließe diesen Abschnitt mit einem aktuellen (2012) Hinweis:

Neuesten Forschungsergebnissen zufolge ([57]) schmilzt das Eis der Halbinsel Grönland aktuell (2012) etwa um den Faktor 5 schneller ab als noch im Jahr 1990. Auch das Eis der Antarktis schmilzt wesentlich signifikanter und rascher, als es in den voran gegangenen Untersuchungen den Anschein hatte. Eine unmittelbare Folge wird sein, dass bereits bis zum Jahr 2100 der Meeresspiegel nicht um 18 ... $59 \cdot cm$ ansteigen wird ([21]), sondern eher um 75 ... $190 \cdot cm$. Zur Erinnerung: Sofern das **gesamte** Festlandeis der Antarktis im Laufe der nachfolgenden Jahrhunderte abschmelzen sollte, würde dies zu einem Anstieg des Meeresspiegels um $56 \cdot m$ führen. Das bedeutete **Land-unter** u.a. für:

- Dänemark / Schleswig-Holstein, einen Großteil von Niedersachsen / die baltischen Staaten und Großteile Polens;
- große Teile von Großbritannien, den Niederlanden und Belgien;
- einen breiter Streifen entlang der französischen Westküste;
- Florida, Texas und einen Großteil der Ostküstenstaaten der USA etwa bis zu den Apalachen;
- einen Großteil der Landbarriere zwischen Atlantik und Pazifik im Bereich des Staates Panama;
- einen Küstenstreifen Indiens und große Teile Pakistans;
- alle aktuell besiedelten Teile Japans;
- einen Streifen entlang der Südostküste Chinas.

Ich denke, diese Aufzählung bedarf keiner weiteren Kommentierung.

.Als sehr eindrucksvolle Darstellung dieser alles andere als abwegigen Perspektive der weiteren klimatisch bedingten Entwicklung unserer Erde verweise ich auf eine populärwissenschaftliche Darstellung in dem Magazin *National Geographic* vom Januar 2013 und die darin enthaltenen Graphiken der Struktur der Kontinente, die als Landmassen verbleiben, wenn der überwiegende Teil des antarktischen Festlandeises geschmolzen ist. Die Abb. 39 zeigt beispielhaft die entsprechende Graphik für Europa, Nordafrika und Teile von Westasien. Die aktuell geltenden Küstenlinien sind als helle Linien eingezeichnet. Die von Überflutung bedrohten Landflächen sind hellblau wiedergegeben.

Die in dem zitierten Artikel genannte Zeitperiode von ca. $5 \cdot 10^3 \cdot y$ für diesen Vorgang sehe ich als eher optimistisch lang geschätzt an. Denn zum Ende der vorletzten Eiszeit hat dieser Vorgang nur ca. $2 \cdot 10^3 \cdot y$ (s. wieder [36]) gedauert, obwohl während dieses Vorgangs die CO_2 -Konzentration der Erdatmosphäre nur von $200 \cdot ppm$ auf $280 \cdot ppm$ anstieg. Bei dem aktuell geltenden Wert von $380 \cdot ppm$ müssen wir wohl eher mit einer Zeitperiode von $1 \cdot 10^3 \cdot y$ für diesen Vorgang rechnen. Ein wichtiges, wenn nicht sogar essentielles Detail dieses Schmelzprozesses ist das Abschmelzen des Festlandeises der Antarktis. Über die Mechanismen, die hierbei dominieren werden, ist heute (2014) nur sehr wenig bekannt. In den diesbezüglichen wissenschaftlichen Publikationen mehren sich jedoch die Hinweise, das dieser Prozess oder zumindest


Abb. 39 Geographische Karte von Europa, Nordafrika und West-Asien mit Markierung der von Überflutung bedrohten Landflächen

eine Reihe von Prozessen, die diesen Vorgang einleiten, bereits in vollem Gang sind, s. z.B. [60].

Immerhin kann diese Hiobs-Botschaft als Argument dienen gegen die fatalistische Haltung des *Tanzens auf dem Vulkan*:

Man kann sowieso nichts mehr aufhalten; also machen wir so weiter wie bisher.

Wie weit auch immer der Klimawandel durch die Gesamtheit der antropogenen Beeinflussungen bereits fortgeschritten sein mag, zumindest die Zeitspanne bis zu dem Zeitpunkt, an dem diese Veränderungen komplett vollzogen sein werden, kann immer noch deutlich verlängert werden, indem man möglichst schnell und möglichst stark den aktuellen CO_2 -Gehalt der Atmosphäre wieder reduziert.

Meine persönlichen Überlegungen zu den Möglichkeiten, diese Reduzierung des CO_2 -Gehalt der Atmosphäre nicht nur technisch möglich zu machen, sondern sie auch politisch durchsetzen zu können, gehören sicher nicht in ein allgemeines Lehrbuch der Physik. Ich habe mir dennoch die Freiheit genommen, einige dieser Überlegungen im Rahmen des Kapitels Tipps, Tricks und Spezialitäten vorzutragen, s. Abschnitt 8.9.7.

Als ein weiteres Indiz für das Ausmaß, in dem die Wissenschaft davon überzeugt ist, dass der Einfluss des Menschen auf das Klimasystem heute alle natürlichen, also geologischen, solaren oder astronomischen Einflüsse bei weitem übertrifft, nenne ich den Beschluss des 35. International Geological Congress (IGC) in Kapstadt (Südafrika) vom 29.07.2016, den Beginn eines neuen Erdzeitalters auszurufen, des *Antropozaen*. Es begann etwa Mitte des 20. Jahrhunderts.

Am Ende dieses Kapitels verweise ich auf den Anfang 2018 veröffentlichten Klimareport des United States Global Change Research Programs (USGCRP) (XXX). Mit der Erarbeitung dieses Reports wurde das USGCRP 1990 auf Initiative des damaligen US-Präsidenten George Bush von US-Kongress beauftragt. Hiernach hat die weltweite Durchschnittstemperatur von 1901 bis 2016 um 1°C zugenommen. Bis 2100 könnte dieser Wert um weitere 4°C ansteigen. Seit 1900 ist der Meeresspiegel um etwa 20 · cm angestiegen; hiervon entfällt die Hälfte auf den Zeitraum 1993 bis 2016. Bis 2100 muss mit einem weiteren Anstieg um 30 bis 120 · cm gerechnet werden. Dabei ist ein Anstieg sogar um 240 · cm nicht auszuschließen.

Die Folgen für die USA werden eindringlich beschrieben: Der Anstieg des Meeresspiegels wird für die Ostküste der USA sowie für den Golf von Mexiko deutlich über den gerade genannten globalen Mittelwerten liegen. Die Häufigkeiten und Intensität von Starkregenfällen sowie von Waldbränden wird weiterzunehmen etc. .

8.8 Thermodynamik des täglichen Lebens (-)

Wie wir in den vorausgegangenen Kapiteln gelernt haben, bestimmt die Thermodynamik, in . welcher gewichteten Mischung wir die verschiedenen von der Quantenmechanik als zulässig festgelegten Zustände der physikalischen Objekte in der makroskopischen Welt wiederfinden. Sie bestimmt maßgeblich die Ausgleichsprozesse, mit deren Hilfe die makroskopische Welt versucht, sich ihrem Gleichgewichtszustand zu nähern. Thermodynamische Grundkenntnisse sind daher äußerst hilfreich bei jedem Bemühen, die in unserer Welt ablaufenden Prozesse zu verstehen. Dies gilt für die *natürlichen*, also überwiegend (noch) nicht von der menschlichen Gesellschaft beeinflussten Vorgänge unserer Umwelt genau so wie für die Prozesse in der von uns geschaffenen technischen Welt. Auf einige wenige der mit unserem täglichen Leben besonders eng verknüpften thermodynamischen Fakten werde ich in diesem Kapitel näher eingehen.

Die Physik des Erd-Klimas, seiner historischen Entwicklung und seiner aktuell ablaufenden Veränderungen bilden einen besonders aktuellen, aber auch besonders schwierig zu durchschauenden Fragenkomplex, der ohne Zweifel in besonderem Maße das tägliche Leben von uns allen berührt. Primär wegen des nicht unerheblichen Umfangs habe ich die Diskussion dieses Themenkomplexes aus dem Kapitel 8.8 (*Thermodynamik des täglichen Lebens*) herausgenommen und in einem separaten Kapitel 8.7 zusammen gefasst. Ich hoffe, dass hierdurch die Übersichtlichkeit des Gesamttextes verbessert worden ist.

8.8.1 Technische Verfahren zur Herstellung chemischer Produkte (-)

Damit ein chemisches Produkt, ein Medikament, ein Farbstoff, ein Düngemittel, ein polymerer Werkstoff etc., das der Chemiker in seinem Labor synthetisiert hat, Einzug

in unser tägliches Leben nehmen kann, muss es in ausreichender Qualität, Reinheit und Menge, in der gewünschten Konsistenz und zu einem vertretbaren Preis *produziert*, also hergestellt werden. Während dieser Produktion muss überdies auch noch die Sicherheit der Produktionsanlage und seiner Betriebsmanschaft gewährleistet sein. Ebenso müssen für sämtliche im Zuge dieser Produktion entstehenden Nebenprodukte die Fragen der Zwischenlagerung, Weiterverarbeitung und (möglichst) Nutzung an anderer Stelle geklärt und beherrscht sein. Hierzu muss auf Basis der Laborvorschrift des Synthese-Chemikers ein in den großtechnischen Maßstab umsetzbares.Konzept der chemischen Produktion entwickelt werden. Außerdem müssen für alle Arbeitsschritte, die für diesen Kernprozess sowie für die vorgeschalteten Vorbereitungsprozesse der Eingangsstoffe und ebenso für die nachgeschalteten Konditionierungsprozesse des Rohproduktes erforderlich sind, die geeigneten Maschinen und Apparate ausgewählt und erprobt werden. Alle diese Entwicklungsschritte sind meist nur in mehreren Stufen des sog. *Up-Scaling* verlässlich durchführbar. Zur Veranschaulichung der hierbei relevanten Größenordnungen nenne ich 2 Zahlen:

- 1. Ein präparativer Laboransatz im Bereich der organischen Chemie führt zu einer typischen Produktmenge der Größenordnung mg ... g. Die hierfür erforderliche Arbeit im Labor nimmt oft mehr als einen Tag in Anspruch.
- 2. Die Produktionskapazität z.B. einer Anlage zur Herstellung eines hochwertigen polymeren Werkstoffs liegt typisch in der Größenordnung mehrerer $10^2 \cdot t/d$. Wir sprechen also über ein Up-Scaling um den Faktor 10^8 und mehr!

Die Gesamtheit dieser von mir soeben geschilderten Entwicklungsschritte bezeichnet man (etwas unspezifisch) als *Verfahrenstechnik*. Es handelt sich um eine typische Ingenieurdisziplin, die Kenntnisse, Denkweisen und Methoden von Chemie, Physik, Maschinenbau, Elektrotechnik und Materialwissenschaft in sich vereint. Ich habe mich entschlossen, dieser Disziplin an dieser Stelle einen wenn auch sehr gedrängten Raum zu geben, insbesondere weil - ähnlich wie bei der *Strukturanalyse* (Heft 13) - schon seit vielen Jahren viele Physiker im Anschluss an ihr Studium auf Dauer (und oft sehr erfolgreich) in der Verfahrenstechnik arbeiten.

Meist unterscheidet man 3 Teilgebiete der Verfahrenstechnik:

- 1. die *chemische Verfahrenstechnik*; sie widmet sich dem Kern einer chemischen Produktionsanlage, in dem der primäre chemische Umwandlungsprozess abläuft;
- 2. die *thermische Verfahrenstechnik*; hierunter fallen alle Auf- und Vorbereitungsprozesse, die primär über die thermische Energie gesteuert werden; typische Beispiele sind destillieren und gefriertrocknen;
- 3. die *mechanische Verfahrenstechnik*; sie behandelt alle Prozesse, die primär über die mechanische Energie gesteuert werden; typische Beispiele sind fördern, zerkleinern, mischen, zentrifugieren.

Jedes dieser Arbeitsgebiete werde ich in einem separaten Absatz (etwas schlagwortartig) behandeln. Es gibt aber auch Methoden der Verfahrenstechnik, die mehrere derartiger einzelner Verfahrensschritte in sich vereinen. Als ein typisches und wirtschaftlich bedeutendes Beispiel nenne ich die sog. Schneckenmaschinen, in denen oft außer der Förderung der Reaktionsprodukte gleichzeitig auch die chemische Reaktion dieser Produkte abläuft.

In den Anfängen der Verfahrenstechnik war es primär die Erfahrung und Intuition des Spezialisten, die darüber entschied, welcher verfahrenstechnische Arbeitsschritt und welcher hierfür geeignete Apparat ausgewählt wurde, um die neu gestellte Aufgabe zu erfüllen. Über diesen Stand der Erkenntnis ist die moderne Verfahrentechnik weit hinaus gekommen. Zu jedem typischen Verfahrensschritt existieren heute detaillierte physikalisch/chemische Modelle, die die in den Apparaten ablaufenden Prozesse relativ gut beschreiben, und die außer den Materialparametern der beteiligten Stoffe nur wenige empirische Angleich-Parameter benötigen, mit deren Hilfe die z.T. sehr komplexen Abläufe sich auf ein numerisch beherrschbares Ausmaß komprimieren lassen. Diese i.a. materialspezifischen Fitparameter gilt es dann durch geeignete Modellexperimente zu bestimmen.

Zur Eingewöhnung in diese Thematik beginne ich mit einem historischen Rückblick auf die großtechnische Zuckerproduktion des 19. Jahrhunderts. Bei diesem Beispiel liegt das gewünschte chemische Produkt, der Zucker in Form der Saccharose mit der Summenformel

$$C_{12}H_{22}O_{11} \tag{8.609}$$

und der Strukturformel gem. Abb. 40 in dem Ausgangsprodukt, den auf den Feldern



Abb. 40 Strukturformel von Saccharose

geschnittenen Zuckerrohr-Stangen, bereits vor, so dass ein chemischer Umwandlungsprozess gar nicht erforderlich ist. Eine typische Zucker-Fabrik dieser Zeit (Abb. 41) bestand also ausschließlich aus nicht-chemischen Verfahrensschritten der Vor- und Weiterverarbeitung. Die damalige Dominanz riesiger mechanischer Vorrichtungen wird durch diese Abb. offensichtlich.



Abb. 41 Teilansicht einer Zuckerfabrik nahe Caibarien/Kuba; gebaut zum Ende des 19. Jahrh., dient heute als Museum. (Quelle: eigene Aufnahme 03.2012)

Verfahrenstechnik der Zucker-Herstellung (-)

Die Abfolge der verfahrenstechnischen Be- und Verarbeitungsschritte in einer klassischen Zuckerfabrik entspricht etwa folgendem Schema:

- 1. Press-Extraktion der geschnittenen Rohrzuckerstangen; bei diesem rein mechanischen Pressvorgang wird die zuckerhaltige Flüssigkeit aus dem Zuckerrohr herausgepresst und in einem offenen Bottich gesammelt.
- 2. Grobreinigung der Zuckerflüssigkeit in Absatzkesseln; durch die Schwerkraft setzt sich die Zuckerlösung in Bodennähe ab, während sich ein Teil der Verunreinigungen (zellulose-artige Bestandteile des Außenschicht des Stangenmaterials etc.) an die Oberfläche der Flüssigkeit aufschwimmt.
- 3. Eindicken des Saftes in mehrstufigen Verdampferstationen; dieser thermische Prozess reduziert drastisch den Wassergehalt der Zuckerlösung.
- 4. Auskristallisation des Zucker in geschlossenen Kesseln bei erhöhten Werten von Temperatur und Druck; es entsteht eine Dispersion aus festen Zuckerpartikeln und eine Flüssigkeit, die (immer noch) etwa 50 Massen-% an Zucker enthält.

5. Zentrifugieren dieser Dispersion; bei diesem meist als *Raffinieren* bezeichneten Prozessschritt wird der auskristallisierte Zucker von der als *Melasse* bezeichneten Restflüssigkeit getrennt.

Eine weitergehende Extraktion des Restzuckers aus der Melasse ist auch heute noch nicht mit wirtschaftlich vertretbaren Methoden möglich, insbesondere weil die Melasse außer Zucker und Wasser auch noch weitere Bestandteile des Rohmaterials enthält, insbesondere größere Mengen an Na- und Ka-Salzen. Die Melasse findet aber diverse Anwendungen in der NahrungsmittelIndustrie und der Herstellung kosmetischer Produkte. Außerdem kann sie zur Rum-Herstellung genutzt werden.

(XXX: Der weitere Text des Absatzes Verfahrenstechnik der Zucker-Herstellung ist noch nicht verfügbar.)

Chemische Verfahrenstechnik (-/-)

(XXX: Der Text des Absatzes Chemische Verfahrenstechnik ist noch nicht verfügbar.)

Thermische Verfahrenstechnik (-/-)

(XXX: Der Text des Absatzes *Thermische Verfahrenstechnik* ist noch nicht verfügbar.)

Mechanische Verfahrenstechnik (-/-)

(XXX: Der Text des Absatzes *Mechanische Verfahrenstechnik* ist noch nicht verfügbar.)

(XXX: Der weitere Text des Abschnitts *Technische Verfahren zur Herstellung* chemischer Produkte ist noch nicht verfügbar.)

8.8.2 Wärmetransport durch Leitung, Konvektion und Strahlung (-)

Die grundsätzlichen Gesetzmäßigkeiten des Wärmetransports haben wir im Abschnitt 8.2.5 kennen gelernt. In dem nun folgenden Abschnitt werde ich eine betont phänomenologische Art der Beschreibung wählen, um dem Leser ohne große Umstände ein Paket von Werkzeugen an die Hand zu geben, mit denen er konkrete Fragen aus der täglichen Praxis beantworten kann.

Wir betrachten als erstes den Wärmeaustausch durch *Wärmeleitung*, also ohne gleichzeitigen Massentransport, und zwar entlang eines Stabes aus einem festen Material der Länge l, dessen Stirnflächen (der Größe A) auf einer konstanten Temperaturdifferenz ΔT gehalten werden. Der Stab sei *lang*,

$$l \gg \sqrt{A} \tag{8.610}$$

Dann reduziert sich die Wärmeleitungsgleichung (Gl. 8.280) auf ein lineares Problem und es gilt

$$J^{(E)} = \frac{\lambda \cdot A \cdot \Delta T}{l} \tag{8.611}$$

Die durch Gl. 8.611 definierte Größe λ hat die Dimension $\frac{Energiestrom}{Länge \cdot Temperatur}$ und wird meist als Wärmeleitfähigkeit bezeichnet. λ ist eine materialspezifische Kenngröße, bei festen kompakten Materialien nimmt sie Werte an zwischen

$$\lambda(\text{Gummi}) = 0, 15 \cdot \frac{W}{m \cdot K}$$
(8.612)

$$\lambda(\text{Silber}) = 407 \cdot \frac{W}{m \cdot K} \tag{8.613}$$

Sie variiert also selbst bei einer Einschränkung auf feste Materialien bereits über mehr als 3 Größenordnungen! Die Wärmeleitfähigkeit von Gasen ist stark temperatur- und druckabhängig, unter Normalbedingungen liegt sie in der Größenordnung von $10^{-3} \cdot \frac{W}{m \cdot K}$. Zu Wärmedämmzwecken kann dieser niedrige Wert jedoch nur dann genutzt werden, wenn die Konvektion (s.u.) sicher vermieden wird. Hochwertige Wärmedämmstoffe bestehen daher aus einer porösen Struktur eines Stoffes mit niedriger Wärmeleitung. Die Poren sind im Mittel ausreichend klein, um den Beitrag der Konvektion der darin eingeschlossenen Luft auf einen vernachlässigbaren Werte zu reduzieren. Beispiele derartiger Materialien sind Isolierplatten aus Glas- oder Steinwolle, Tierpelze und sog. Aerogele ([20]). Bei letzteren handelt es sich um feste Schäume aus einer Silikat- oder Polymermatrix und einem Luftanteil am Volumen von z.B. 95 · % und mit Poren von einer mittleren Teilchengröße im *nm*-Bereich. Derartige technische Produkte erreichen eine Wärmeleitfähigkeit von

$$\lambda$$
(Aerogel) $\approx 0,02 \cdot \frac{W}{m \cdot K}$ (8.614)

und sind überdies weitgehend transparent.

Bei dem Wärmetransport durch Konvektion, also durch massebehaftete Strömungen, lässt sich keine ähnlich einfache Beziehung wie die Gl. 8.611 zu deren Berechnung angeben. Exakte Zahlenwerte für den in einer bestimmten Konfiguration durch Konvektion bedingten Wärmestrom erhält man erst, wenn man das zu dieser Konfiguration gehörende strömungsmechanische Problem gelöst hat. Dann ergibt sich durch Einsetzen der spezifischen Wärmekapazität des strömenden Mediums auch der damit verbundene Wärmestrom. Eine in der Praxis häufig gegebene Situation ist die eines auf einer bestimmten Temperatur T_1 gehaltenen Körpers (1) (z.B. ein Einfamilienhaus) in einer als beliebig ausgedehnt angenäherten Umgebung (2) aus einem flüssigen oder gasförmigen Material (z.B. Luft), das sich (weit ab vom Körper (2)) auf einer anderen Temperatur T_2 befindet. Für diese Situation lassen sich für den sich stationär einstellenden Wärmestrom gewisse Erfahrungswerte angeben. Für den Wärmestrom, der aus diesem als $W\ddot{a}rme\ddot{u}bergang$ von (1) nach (2) bezeichneten Prozess resultiert, machen wir den Ansatz

$$J = \alpha \cdot A \cdot (T_1 - T_2) \tag{8.615}$$

A ist die am Wärmeübergang beteiligte Oberfläche des Körpers (1). α bezeichnen wir als den Wärmeübergangskoeffizienten der angegebenen Konfiguration. Er hat die Dimension $\frac{Energiestrom}{Fläche Temperatur}$ und ist nur noch wenig von dem Material abhängig, aus dem der Körper (1) besteht, sondern primär von der geometrischen Konfiguration und der Oberflächenbeschaffenheit von (1). Zur Orientierung nenne ich einige Zahlenbeispiele:

ebenes Mauerwerk in ruhender Luft :
$$\alpha \approx 6 \cdot \frac{W}{m^2 \cdot K}$$
 (8.616)

Senkrechte Außenmauer bei Sturm :
$$\alpha \lesssim 116 \cdot \frac{W}{m^2 \cdot K}$$
 (8.617)

in Rohren strömendes Wasser :
$$\alpha \approx 4 \cdot 10^3 \cdot \frac{W}{m^2 \cdot K}$$
 (8.618)

Die grundlegenden für den Wärmetransport durch *Strahlung* geltenden Beziehungen haben wir bereits im Abschnitt 8.5 kennengelernt. (XXX: präzisieren) Danach gibt jeder Körper mit der Oberfläche A, die sich auf der Temperatur T_1 befindet, an die Umgebung, die sich auf der Temperatur T_u befindet, durch Strahlung einen Wärmestrom ab von

$$J_S = \varepsilon \cdot \sigma \cdot A \cdot (T_1^4 - T_u^4) \tag{8.619}$$

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

Das instationäre Verhalten der Wärmeleitung ist durch die Gl. 8.280 vorgegeben,

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{c \cdot m} \cdot \nabla * \nabla T \tag{8.620}$$

Die ausschließlich aus Materialkonstanten zusammengesetzte Größe $\frac{\lambda}{c \cdot m}$ hat die Dimension $\frac{L\ddot{a}nge^2}{Zeit}$, die für einen Einstellprozess der Wärmeleitung relevante Zeitkonstante ergibt sich daraus gemäß

$$\tau = \frac{c \cdot m}{\lambda} \cdot \left\langle x^2 \right\rangle \tag{8.621}$$

x ist dabei eine typische Linearabmessung des jeweiligen Wärmeleitungsproblems.

(XXX: Der weitere, umfangreiche noch fehlende Text des Abschnitts Wärmetransport durch Leitung, Konvektion und Strahlung ist noch nicht verfügbar.)

8.8.3 Wärmespeicher (-/-)

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

8.8.4 Das Wasser (-)

Nach allem, was wir bis heute wissen, ist das Vorhandensein von Wasser eine der unverzichtbaren Voraussetzungen für die Entstehung und die Erhaltung von Leben. Wasser ist also für die Biologie von herausgehobener Bedeutung. Die primäre Ursache hierfür ist wohl die besonders gute Löslichkeit aller polaren Substanzen in Wasser. Die damit eng verknüpfte herausragende Rolle des Wassers für das gesamte Gebiet der Elektrochemie haben wir bereits ausführlich im Kapitel 8.3.1 (*Elektrochemie*) behandelt. Auf genau diesen Prozessen baut aber der gesamte Komplex des wohl gesteuerten Stoff-Transports in allen biologischen Strukturen auf.

Wasser hat aber auch einige weitere spezielle thermodynamische Eigenschaften, die es von allen anderen Materialien unterscheidet. Auch diese spezifischen Eigenschaften haben weit mehr als eine akademische Relevanz, sondern beeinflussen in starkem Maße die Gegebenheiten unserer realen Welt. Wie wir noch sehen werden, hängen diese thermodynamischen Besonderheiten meist unmittelbar mit der starken durch Wasserstoffbrücken-Bindung (s. Abschnitt 7.13.2) erzeugten intermolekularen Wechselwirkung zusammen. Mit diesen spezifischen thermodynamischen Eigenschaften des Wassers werden wir uns nun befassen.

Ich beginne mit der Diskussion der spezifischen Verdampfungswärme. Diese hat für Wasser mit 2,256 $\cdot 10^3 \cdot \frac{kJ}{kg}$ einen etwa 4-mal höheren Wert als für die meisten anderen unter Normalbedingungen flüssigen Materialien. Die Verdampfung von Wasser an einem Ort und die Rekondensation des dabei gebildeten Wasserdampfes an einem anderen ist daher ein besonders effektiver Prozess des Wärmetransportes. Von dieser Möglichkeit wird in der Natur ebenso wie in der technischen Welt intensiv Gebrauch gemacht: Ich nenne als Beispiele

- das Ausschwitzen von Wasser über die Körperoberfläche von Mensch und Tier zur Regulierung ihrer Körpertemperatur; dieses Konzept funktioniert auch, wenn die Umgebungstemperatur nur noch geringfügig unter oder sogar leicht über dem Sollwert der Körpertemperatur liegt;
- den Transport von Wärmeenergie von der Erdoberfläche in die höheren Schichten der Atmosphäre durch Verdampfen von Wasser an der Erdoberfläche und Rekondensation in Höhen der Größenordnung km. Das Wasser kehrt dann später durch Abregnen aus den Wolken (s. Abschnitt 8.7.4) zur Erdoberfläche zurück. Dieser Prozess des vertikalen Wärmetransports in der Atmosphäre wird auch dadurch gefördert, dass die beiden Haupt-Bestandteile der Luft, N_2 und O_2 , eine höhere Molmasse haben als H_2O . Bei gleicher Temperatur ist die Massendichte von feuchter Luft also geringer als die von trockener Luft.

Aber auch die spezifische Wärmekapazität des Wassers ist mit 4,182 $\cdot \frac{kJ}{kg \cdot K}$ 2 bis 4-mal größer als die der meisten anderen Flüssigkeiten(XXX: erklären). Daher ist Wasser (auch ohne Einsatz von Verdampfung und Kondensation) ein für die Speicherung und den Transport von Wärmeenergie gut geeignetes Medium und kann z.B. effektiv zum Ausgleich von Temperaturschwankungen genutzt werden. Typische Beispiele für diese beiden Anwendungen sind

- der Beitrag von Meeresströmungen zum meridionalen Temperaturausgleich auf der Erde (s. Absatz *Wärmeaustausch durch Meeresströmungen* auf S. 995);
- die Verteilung der in einem zentralen Brennkessel erzeugten Wärmeenergie auf die verschiedenen Räume eines Gebäudes mit Hilfe von Warmwasser-Kreislaufsystemen.

Eine weitere thermodynamische Besonderheit des Wassers, die insbesondere für die belebte Natur von essentieller Bedeutung ist, ist der **positive** Sprung in der Massendichte beim Schmelzen:

$$m_S < m_L \Leftrightarrow \hat{v}_S > \hat{v}_L$$
 (8.622)

Dieses Verhalten ist in der Gesamtheit der natürlich vorkommenden Materialien äußerst selten. Lediglich einige Schwermetalle (u.a. Bi, Sb, Pu) zeigen dasselbe Schmelzverhalten. Beim Wasser nimmt die Dichte sogar oberhalb des Schmelzpunktes zunächst noch weiter zu; sie erreicht ihren maximalen Wert bei ca. $4,0^{\circ}C$,

$$m(T = 4, 0^{\circ}C) = 0,99997 \cdot \frac{g}{dm^3}$$
 (8.623)

Diese Eigenschaft führt z.B. dazu, dass Eisschollen auf dem Wasser zufrierender Flüsse und Seen **schwimmen**, und die Seen **von oben her** zufrieren und nicht etwa von unten. Am Boden ausreichend wenig bewegter Seen befindet sich dann während dieser Zeit der oberflächennahen Vereisung eine Wasserschicht von etwa $4,0^{\circ}C$. Und da überdies die Wärmeleitung von Eis relativ niedrig ist (Kap. 8.11), frieren ausreichend tiefe Seen auch während langer Frostperioden kaum bis zum Boden durch, eine notwendige Voraussetzung für das Überleben der darin beheimateten Tierarten.

Wegen dieser Besonderheit $\hat{v}_S > \hat{v}_L$ nimmt der Schmelzpunkt von Eis mit dem Druck **ab**, eine Eigenschaft, die sich u.a. beim Fließverhalten von Gletschern auf festem Untergrund signifikant bemerkbar macht. Zur (oft zitierten) Relevanz dieses Effektes beim Eislaufen s. jedoch Aufgabe 7.

8.8.5 Das Feuer (-)

Das Feuer hat für die Entwicklung unserer Vorfahren eine extrem wichtige Rolle gespielt. Seine gezielte Nutzung machte die Hominiden^{††} nicht nur deutlich unabhängiger von den aktuellen klimatischen Verhältnissen ihrer Umgebung, es gab ihnen insbesondere die Möglichkeit, durch eine gezielte Verarbeitung der ihnen verfügbaren Nahrungsstoffe diese zu einem größeren Anteil zu nutzen und zu einer energie- und

^{††}So bezeichnen die Antropologen die verschiedenen Zwischenstufen in der menschlichen Entwicklung ab dem Zeitpunkt vor 6 bis $7 \cdot 10^6$ Jahren.

nährstoffreicheren Kost aufzukonzentrieren und dieses Produkt für eine verlängerte Zeit genießbar zu erhalten. Viele Anthropologen vertreten heute die Auffassung, dass erst durch diese Möglichkeit der Nahrungszubereitung die Voraussetzungen für ein weiteres Wachstum des menschlichen Gehirns gegeben waren, weil nur unter dieser Voraussetzung der mit dem größeren Gehirn einhergehende Bedarf an höherwertiger Kost gedeckt werden konnte. Man datiert diesen Kultursprung heute etwa auf die Zeit vor $1, 8 \cdot 10^6$ Jahren; die ältesten konkreten Hinweise auf die Nutzung des Feuers durch den Menschen datieren auf etwa $1 \cdot 10^6 \cdot y$. Die besondere Bedeutung des Feuers ist bis heute tief in unserem Unterbewusstsein verankert. Niemand von uns kann sich der besonderen emotionalen Anziehung eines Lagerfeuers im Sommer oder des Feuers in einem offenen Kamin (Abb. 42) an einem Winterabend entziehen.



Abb. 42 Offener Kamin in einem Landhaus (Les Landes, Frankreich)

Jeder, der sich einmal damit befasst hat, ein derartiges Feuer über mehrere Stunden im gewollten Ausmaß brennend zu erhalten, wird festgestellt haben, dass diese Aufgabe keinesfalls trivial ist, sondern einige Erfahrung verlangt. Ich werde im Folgenden einige einfache thermodynamische Zusammenhänge diskutieren, die erklären, warum die Aufgabe, *das Feuer zu hüten*, komplizierter ist, als man zunächst annehmen möchte.

Die Verbrennung eines Materials ist die i.a. stark exotherme chemische Zersetzung einer kohlenstoffreichen organischen Verbindung unter Bildung von Kohlendioxid, Wasser und weiteren gasförmigen oder festen Produkten,

Brennstoff
$$\rightarrow CO_2 + H_2O + \text{Rauchgase} + \text{Asche}$$
 (8.624)

Die *Flammen*, die sich dabei bilden, entstehen dadurch, dass Teile des Brennstoffs zunächst in den gasförmigen Zustand übergehen, sich mit dem Luftsauerstoff vermischen und erst dann verbrennen. Reiner Kohlenstoff verbrennt dagegen ohne Flamme. Die Theorie der Verbrennung in einer Flamme ist in ihren Details sehr komplex, da diese aus dem Zusammenwirken der dabei ablaufenden strömungsmechanischen, reaktionskinetischen und Wärmetransport-Prozesse resultieren. Die in Flammen auftretenden Temperaturen hängen entscheidend von der Zusammensetzung des brennenden Gasgemisches ab. Die Flamme einer Stearinkerze erreicht an ihrer heißesten Stelle etwa $1000 \cdot K$, ein optimales Gemisch von CO und O_2 erzeugt eine Flamme von etwa $2000 \cdot K$. Das von einer Flamme emittierte Licht resultiert nicht nur aus der thermischen Strahlung der in ihr befindlichen Gase bzw. anderer, auch fester Bestandteile, sondern oft auch aus der thermisch angeregten elektronischen Strahlungsemission. Bekannt ist dieser Effekt insbesondere für einige Alkalimetalle (Natrium, Kalium, Rubidium), er kann z.B. zum analytischen Nachweis dieser Elemente genutzt werden.

Damit nun ein konkretes Stück eines brennbaren Materials anfängt zu brennen, muss es (zumindest an einer Stelle) eine ausreichend hohe Temperatur haben, so dass eine ausreichende Menge an brennbaren Gasen austritt, die sich dann entzünden und eine Flamme bilden kann. Und damit dieser Prozess dann nicht wieder von selbst erlischt, muss die so entstandene Flamme in der Lage sein, ihre Umgebung ausreichend zu erwärmen, um weiterhin eine ausreichende Menge an brennbaren Gasen nachzuliefern. In der Sicherheitstechnik unterscheidet man daher 2 materialspezifische für das Brandpotenzial eines Materials relevante Temperaturen:

- 1. Die Zündtemperatur; das ist die Temperatur, auf die man das Material (in einer bestimmten in Normen festgelegten Geometrie) aufheizen kann, bis es sich **von selbst**, d.h. ohne äußere Flamme entzündet.
- 2. Der *Flammpunkt* oder die *Entflammungstemperatur*; das ist die Temperatur, auf die man das Material (wieder in einer bestimmten in Normen festgelegten Geometrie) aufheizen muss, damit unter Einsatz einer externen genormten Flamme die Verbrennung einsetzt.

Diese Definitionen wurden primär für die Klassierung brennbarer Flüssigkeiten eingeführt, es kann uns aber niemand daran hindern, sie auch für feste Materialien zu verwenden. Die Zündtemperatur ist nun für die Diskussion unseres Kaminfeuers nicht von Bedeutung, wohl aber die Entflammungstemperatur. Offenbar muss der jeweils aktiv brennende Teil unseres Feuers in der Lage sein, einen ausreichend großen Anteil des noch nicht brennenden Materials rechtzeitig auf diesen Wert vorzuheizen. Massive Objekte brennen trivialerweise immer von außen nach innen ab, d.h. es brennt immer nur eine (mehr oder weniger dünne) oberflächennahe Schicht. Um den grundsätzlich immer wirksamen Mechanismen auf die Spur zu kommen, betrachten wir zunächst den Grenzfall eines *ausreichend großen* Objektes, das erst vor *ausreichend kurzer* Zeit in das Feuer gelegt wurde. Dann befindet sich das Innere dieses Objektes noch immer auf Raumtemperatur, und wir dürfen die reale Geometrie durch die des einseitig beheizten Halbraums annähern. Das aktuell vorhandene Temperaturprofil ergibt sich dann aus der 1-dimensionalen Form der Gl. 8.280,

XXX

An der Verbrennung beteiligt ist dann maximal eine Schicht der Dicke

XXX

- : Oberflächentemperatur des brennenden Objektes
- : Flammtemperatur des Brennmaterials

(XXX: Der weitere Text des Abschnitts *Das Feuer* ist noch nicht verfügbar. In ihm werden auch die folgenden Textpassagen aufgehen:)

Bevor ein Holzscheit anfängt zu brennen, muss die oberflächennahe Schicht auf einer Temperatur nahe der Entflammungstemperatur aufgeheizt werden. Während dieses Vorgangs fließt aber ein merklicher Wärmestrom weiter in das Innere des Holzscheits, das sich zunächst auf noch niedrigerer Temperatur befindet. Dieser das Entflammen behindernde Wärmstrom verschwindet erst, wenn der gesamte Holzscheit weitgehend durchwärmt ist. Daher entzünden sich dünne Hoilzscheite wesentlich leichter als dicke.

Die Menge des erzeugten Wärmestroms ist proportional zur aktuell brennenden Oberfläche des Brennholzes, die Intensität des abgestrahlten IR-Strahlungsstroms dagegen ist proportional zur real abstrahlenden Oberfläche. Das Feuer brennt also umso besser, je stärker es zu signifikanten Abschattungen kommt. Daher brennt ein gut geschichteter Stapel von Holzscheiten besser als ein einzelnes Stück.

8.8.6 Die Gebäudetemperierung (-)

Eine entscheidende Voraussetzung dafür, dass der Mensch in der Lage ist, auch in Gegenden mit für ihn ungünstigen klimatischen Bedingungen auf Dauer zu leben und zu überleben, ist der Bau von Behausungen, in deren Inneren er eine für ihn ertragbare Temperatur aufrechterhalten kann. Hierzu bedarf es einer ausreichenden Wärmedämmung zur äußeren Umgebung und einer Heizung bzw. Kühlung im Inneren. Ist die Außentemperatur ständig **niedriger** als die im Inneren der Behausung erwünschte Temperatur, gab und gibt es für diese Aufgabe eine naheliegende und wirksame Lösung: ein Gebäude aus Außenwänden mit einem ausreichend hohen Wärmewiderstand und eine Heizung mit ausreichendem Energiestrom. Dies ist den Menschen unter nahezu allen auf der Erde auftretenden klimatischen Bedingungen schon seit einigen 1000 Jahren zumindest in einem Umfang gelungen, der das Überleben sicher stellte. Um aber eine Innentemperatur zu erreichen, die niedriger ist als die (momentane) Außentemperatur, mussten unsere Vorfahren etwas länger nachdenken. Denn eine ständig kühlende Vorrichtung stand (vor 1859, s. Abschnitt 8.8.10) nicht zur Verfügung. An dieser Stelle ist es wichtig anzuführen, dass nur in sehr wenigen Regionen der Erde bereits die **mittlere** Tagestemperatur Werte erreicht, die für den Mensch schwierig zu ertragen sind. Somalia z.B. ist eine dieser für Menschen problematischen Regionen: Hier erreicht die mittlere Tagestemperatur während der heißesten



Abb. 43 Die Moschee von Djenné (Mali) (Dieses Bild basiert auf dem Bild djenne-moschee.jpg aus der freien Enzyklopädie Wikipedia und steht unter der GNU-Lizenz für freie Dokumentation. Der Urheber des Bildes ist Klaus Kien aus Bous a.d. Saar)

Zeit Werte zwischen $36^{\circ}C$ und $42^{\circ}C$ und selbst zur kältesten Zeit beträgt diese immer noch $28^{\circ}C$ bis $33^{\circ}C$. In vielen anderen, auch als *heiß* angesehenen Ländern ist es dagegen primär die Tageshöchsttemperatur, die für den Menschen nur schwer zu ertragende hohe Werte erreicht. In den Sahara-Gebieten z.B. sind Werte zwischen $45^{\circ}C$ und $55^{\circ}C$ nichts außergewöhnliches. Die Tagestiefstwerte liegen dort jedoch um $25^{\circ}C$ bis $30^{\circ}C$ niedriger. Sobald es also gelingt, durch eine geeignete Gebäudekonstruktion die tageszeitlichen Oszillationen auszusieben und im Inneren des Gebäudes eine annähernd gleich bleibende Temperatur zu erreichen, die dann mit der mittleren Tagestemperatur übereinstimmt, hat man den Wohnkomfort bereits wesentlich gesteigert. Hierfür genügt es aber nicht, den Wärmewiderstand der Außenwände ausreichend hoch einzustellen. Vielmehr muss auch dafür gesorgt werden, dass die thermische Einstellzeitkonstante (Gl. 8.621) Werte von $12 \cdot h$ oder mehr erreicht. D.h. es wird auch eine ausreichende Wärmekapazität der Wände benötigt. Dies ist übrigens auch noch aus einem weiteren Grund erforderlich: In bewohnten Räumen muss das derart konzipierte Gebäude zusätzlich auch noch in der Lage sein, während der Zeit, in der man die Fenster geschlossen hält, die von den Bewohnern abgegebene Wärme und Feuchtigkeit aufzunehmen. Wie ein Blick auf die Zahlenwerte einiger Baumaterialien zeigt (s. Kapitel 8.11), sind Lehmziegel für diese Aufgabe eine hervorragende Wahl. Lehm ist eine leicht poröse Mischung aus Ton und Sand, die meist zusätzlich mit Stroh vermischt wird. Es ist daher kein Zufall, dass man bei traditionellen Häusern in heißen Gegenden genau diese Konstruktionen vorfindet: Häuser mit massiven dickwandigen Außenwänden aus Lehmziegeln und mit kleinen Fensteröffnungen, s. Abb. 43. Durch eine geeignete Technik des Wärmeaustauschs, nämlich durch verschließbare Lüftungskamine in der Mitte der großen Räume, die nur nachts geöffnet werden, erreicht man in den Gebäuden sogar eine mittlere Temperatur, die **unter** der mittleren Außentemperatur liegt, im Idealfall nur geringfügig oberhalb der minimalen Außentemperatur.

Das gegenteilige Extremum zu diesem Konzept sind die bis heute insbesondere in den USA verbreiteten Häuser mit großen Fenstern zur Sonnenseite und mit einer im wesentlichen auf Holz und technischen Isoliermaterialien basierenden Wärmedämmung. Diese Häuser haben demzufolge eine relativ gute Wärmedämmung, so dass ihre Heizung im Winter ohne allzu großen Energieverbrauch möglich ist. Im Sommer erweist sich dagegen die niedrige thermische Zeitkonstante der Größenordnung von 1 bis 2 Stunden als fatal, so dass bei entsprechenden Tageshöchsttemperaturen eine Klimaanlage nahezu unverzichtbar ist.



Abb. 44 Rathaus von Taos (New Mexico/USA) als Beispiel eines modernen Gebäudes in Pueblo-Bauweise

Quelle: eigene Aufnahme d. Autors (1998))

Es sei noch angemerkt, dass im Südwesten der USA ein partielles Umdenken eingesetzt hat und wieder vermehrt Häuser nach Technik und Baustil der Pueblo-Ureinwohner gebaut werden. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist das Einkauszentrum Taos Plaza der Stadt Taos in New Mexico (Abb. 44).

8.8.7 Wirbelstürme (-)

Die für Mensch und Tier wohl gefährlichsten Wettererscheinungen sind die sog. *Wirbelstürme*, die zu bestimmten Zeiten im Jahr in bestimmten Regionen unserer Erde auftreten und zu einer Kombination aus heftigen Stürmen und intensiven Regenfällen führen. Das von mir bereits benutzte, im deutschsprachigen Raum übliche Wort *Wirbelsturm* unterscheidet nicht zwischen den beiden real auftretenden, aber nach Ursache und Eigenschaften deutlich verschiedenen Typen von Wirbelstürmen, nämlich

- 1. den lokal begrenzten, aber wandernden Wirbelstürmen, deren Wirbelzentren eine Ausdehnung von einigen m bis $1 \cdot km$ haben. Diese Wirbelstürme werden weltweit weitgehend einheitlich als *Tornados* bezeichnet, im deutschsprachigen Raum auch als *Wind* oder *Wasserhose*.
- 2. den Wirbelstürmen mit einer im Vergleich zu einem Tornado riesigen Ausdehnung, die oft eine ganze Kette von Regionen überstreichen und dabei großräumig große Schäden anrichten. Diese Wirbelstürme treten über allen tropischen Weltmeeren auf und haben in den unterschiedlichen Regionen der Welt unterschiedliche Namen erhalten. In Nordamerika heißen sie *Hurricane*, in Asien *Teifun* und in den Ländern am Indischen Ozean *Cyclon*. Wissenschaftlich betrachtet handelt es sich um identische Erscheinungen.

Tornados sind wohl lokal stark begrenzte Ereignisse, die aber in den von ihnen betroffenen Zonen oft extrem starke Schäden anrichten. Starke Hurricanes dagegen verursachen oft ungeheure volkswirtschaftliche Schäden und den Tot von Tausenden von Menschen. Die bisher größte Katastrophe verursachte der Teifun *Nina* im August 1975. Er führte zu dem Bruch 2-er großer und vieler kleinerer Staudämme in China und dadurch zu über 100.000 Toten.

Der Tornado (-)

Ein Tornado (von tornar (span.) drehen, wenden), in den USA auch als Twister und im Deutschen auch als Windhose bezeichnet, ist ein lokal begrenzter Luftwirbel, der vom Erdboden bis zu der Unterkante einer Cumuluswolke (s. Absatz S. 982) führt. Er kann sich grundsätzlich unter jeder Cumuluswolke bilden, sobald nur der unter ihr immer vorhandene Aufwind ausreichend stark wird. Dann nämlich wird der zunächst laminare Aufwindstrom zu einem Wirbelstrom mit in seinem Randbereich entsprechend hohen zirkularen Windgeschwindigkeiten. Ab einer gewissen Stärke bezeichnet man dieses Strömungs-Phänomen als Tornado. In der Sturmforschung teilt man Tornados nach ihrer in der Natur oder in bebauten Gebieten beobachteten Zerstörungskraft in 6 Klassen (von 0 bis 5) der sog. Fujita-Skala ein, benannt nach dem japanischen Meteorologen und Sturmforscher Tetsuya Theodore Fujita (* 1920 in Kitakyushu auf Kyushu/Japan; † 1998 in Chikago(USA)). Ein F0-Tornado erzeugt

1060

gerade noch so starke Zerstörungen, dass man nach seinem Durchzug die Spur dieser Zerstörungen noch erkennen kann. Die relative Häufigkeit der Tornados nimmt von Klasse zu Klasse sehr stark ab. Theoretische Überlegungen führen diese Klasseneinteilung auf die in dem Tornado auftretende Maximalgeschwindigkeit zurück. Unter Berücksichtigung der Schallgeschwindigkeit als maximal möglicher Geschwindigkeit eines Luftstroms setzt sich hierbei die Klasseneinteilung bis zum Wert 12 fort. Tornados der Klassen ≥ 6 wurden aber bisher noch nicht beobachtet.



Abb. 45 Amateuraufnahme eines Tornados in den USA(Quelle: www.fantom-xp.com)

Das typische Merkmal eines starken Tornados ist sein *Rüssel*, s. Abb. 45. Er entsteht, wenn der Aufwind-Wirbel des Tornados einen Wirbelkern mit nochmals stark erhöhter Drehgeschwindigkeit bildet. Dieser Vorgang beginnt immer an der Untergrenze der Cumuluswolke und setzt sich dann in Richtung des Erdbodens fort. Sobald der Rüssel den Erdboden erreicht hat, saugt er große Mengen an Staub und Geröll vom Erdboden in sich auf und erhält so die typische dunkelgraue Färbung. Der Rüsseldurchmesser liegt im Bereich einiger m bis zu etwa 500·m. In Extremfällen kann sich der Wirbelkern bis in den Höhenbereich des Jetstreams fortsetzen. Die höchste Luftgeschwindigkleit tritt am Rand des Rüssels auf. Bei sehr starken Tornados erreicht sie Werte von etwa 300 · $\frac{km}{h}$ und noch darüber. Die Lebensdauer eines Tornados ist mit

$$\tau \sim 1 \cdot s \dots 1 \cdot h \tag{8.625}$$

relativ kurz. Während dieser Zeit folgt der Tornado der Bewegung der Mutterwolke, erreicht also Lateralgeschwindigkeiten der Größenordnung $50 \cdot \frac{km}{h}$ bis (in Ausnahmefällen) über 100 $\cdot \frac{km}{h}$. Tornados können sich über Land oder über einem Gewässer bilden. Im deutschen Sprachgebrauch nennt man einen Tornado über einem Gewässer eine *Wasserhose*.

Die für die Entstehung von Tornados typische Wetterlage ist das großräumige Aufeinandertreffen von warmer, feuchter Luft einerseits und von kalter, trockener Luft andererseits, also eine für die Entstehung von Gewittern typische Situation. Wenn nun diese beiden Luftmassen mit hoher Relativgeschwindigkeit aneinander abgleiten, kommt es in der Berührungszone zu starken Verwirbelungen, die zu Tornados führen können. Die in der warmen Luft enthaltene Kondensationswärme stellt eine zusätzliche Energiequelle dar, die die Geschwindigkeit des Aufwindes zusätzlich erhöht und damit auch die Wahrscheinlichkeit für die Bildung von Tornados.

In den USA zählt man pro Jahr etwa 1200 Tornados, davon sind etwa 1% F5-Tornados. Ihre Bildung ist nicht streng an eine bestimmte Jahreszeit oder an eine bestimmte Region gebunden, auch wenn die Wahrscheinlichkeit hierfür deutlich mit diesen beiden Parametern variiert. Am meisten gefährdet ist die sog. *Tornado-Allee* (engl. *tornado alley*) im mittleren Westen der USA, bestehend aus dem Norden von Texas, Oklahoma, Kansas und Nebraska. Die in Nord/Süd-Richtung verlaufenden Rocky Mountains unterstützen die Bildung großräumiger Luftströmungen. Im Frühsommer generieren sie in den sich nach Osten anschließenden Plains nahezu ständig starke, etwa in Richtung Süden orientierte Luftströmungen, die aus Kanada kalte, trockene Luft absaugen. Sobald diese Luftströmungen dann auf feuchtwarme Luftmassen aus dem Golf von Mexiko stoßen, bilden sich heftige großräumige Gewitter, in denen sich auch Tornados bilden können.

Bei einem von besonders schweren Tornados begleiteten Unwetter, dem Oklahoma Tornado Outbreak bei Bridge Creek vom 03.05.1999, wurden etwa 150 Tornados gezählt und Luftgeschwindigkeiten bis zu $500 \cdot \frac{km}{h}$ gemessen.

Tornados sind keine auf die USA beschränkte Wetter-Phänomene. Sie treten z.B. auch in Europa auf. In Deutschland ist besonders der F4-Tornado vom 10.07.1968 bekannt geworden, der in der Stadt Pforzheim in Baden große Schäden angerichtet hat. Die Abb. 45 führt auf drastische Weise den Beleg, dass ein Tornado nicht nur am Rand seines Zentrums, dem *Augenwall*, extrem hohe Luftgeschwindigkeiten generiert. Bereits in einem Umkreis um dieses Zentrum mit einem Durchmesser, der ein Vielfaches des Kerndurchmessers beträgt, treten beachtliche Luftgeschwindigkeiten auf.

Der Hurrikan (-)

Wir kommen nun zu den großräumigen Wirbelstürmen, die sich im jeweiligen Spätsommer in den Bereichen der Passatwinde bilden und je nach der Region als *Hurricane* (im deutschen Sprachraum meist als *Hurrikan* geschrieben), *Taifun* oder *Cyclon* bezeichnet werden. Das Wort Hurricane ist aus der Sprache der Maya entnommen (von Huracán (maya) der Gott des Windes). Das Wort Teifun ist vermutlich chinesischen oder japanischen Ursprungs. In beiden Sprachen gibt es Wörter, die ähnlich klingen und großer Wind bedeuten. Die Bezeichnung Cyclon (oder auch Zyklon) ist relativ unspezifisch, da sie im Grunde nur aussagt, dass es sich um ein meteorologisches Objekt handelt, dessen bevorzugte Windrichtung zyklonisch ist, dass es sich also um ein Tiefdruckgebiet handelt, s. Absatz S. 8.7.4. Ich werde von nun an ausschließlich das Wort Hurrikan verwenden.

Ausgangssituation eines Hurrikans ist ein "normales" tropisches Tiefdruckgebiet (s. Absatz S. 999) über einem Teil eines Ozeans, das sich zumindest einige Grade nördlich oder südlich des Äquators befindet. Dann kann die Coriolisbeschleunigung bereits signifikant wirksam werden. Wenn zusätzlich das oberflächennahe Wasser dieses Ozeanbereichs ausreichend warm ist, ist die Luft über dem Wasser sehr feucht und wird daher besonders stark bis in das Zentrum des Tiefdruckgebietes gesaugt und dort in die Höhe gerissen. Dieser Luftstrom erreicht daher besonders große Höhen, bis er schließlich in eine laterale, nach außen gerichtete Strömung übergeht. Die während der Aufwindphase in einer gewissen Höhe einsetzende Kondensation unterstützt diesen Vorgang zusätzlich und stark: Durch die frei werdende Kondensationsenergie verlangsamt sich die Abkühlung der Luft und verlängert so die Aufwindphase. Als Grenzwert für die Temperatur des oberflächennahen Wassers, die bereits die Bildung eines Hurrikans ermöglicht, gilt heute etwa

$$T_{\rm grenz} = 26,5^{\circ}C$$
 (8.626)

Dieser Gesamtvorgang ist weitgehend analog zu dem für unsere Breiten bekannten Vorgang des Entstehens von Gewitterwolken gegen Ende eines heißen Tages im Sommer, s. Absatz S. 560. Während der Bildung eines Hurrikans steht jedoch eine riesige Menge warmer und feuchter Luft (entsprechend der Oberfläche des Ozeans) als Energielieferant zur Verfügung. Hierdurch nimmt die laterale Ausdehnung des Tiefdruckgebietes ständig zu. Gleichzeitig werden die zu seinem Zentrum hin gerichteten Luftströmungen durch die Corioliskraft in Richtung einer Kreisbahn abgelenkt und es bildet sich ein immer schneller rotierender Strömungswirbel. Das Tiefdruckgebiet ist zu einem Hurrikan geworden. Dieser nimmt, solange er sich noch etwa am Entstehungsort befindet, ständig an Ausdehnung und Strömungsgeschwindigkeit zu.

Im Zentrum des Hurrikans bildet sich eine nahezu wolkenfreie Zone, das Auge des Hurrikans. Hier herrschen nur noch schwache laterale Winde, aber starke Fallwinde von trockener, kalter Luft. Dieses Auge hat eine Ausdehnung von typisch $\leq 50 \cdot km$, im Extremfall bis zu $320 \cdot km$. Die größten Luftgeschwindigkeiten treten am Rande des Auges, dem Augenwall auf. Hier herrschen spiralförmig aufwärts gerichtete Strömungen warmer, feuchter Luft. Sie können bis zu $300 \cdot \frac{km}{h}$ betragen.



Abb. 46 Innere Struktur eines großen Hurrikans (Quelle: Dieses Bild stammt aus der Wikimedia Commons und unterliegt der Lizenz CC BY 3.0; der Autor ist Kelvinsong)

Die in großen Höhen vorliegende, nach außen gerichtete Luftströmung kühlt sich auf ihrem lateralen Weg stark ab, der Wassergehalt der Luft gefriert zu Eiskristallen, die wieder absinken und i.a. als Regen zum Erdboden fallen. Der Durchzug eines Hurrikans durch eine Region ist daher immer mit starken Regenfällen verbunden. Lokal kann so an einem Tag eine Menge an Regen fallen, die in die Nähe der mittleren Niederschlagsmenge pro Jahr kommt.

Solange ein Hurrikan vollständig über dem Ozean verbleibt, verliert er i.a. nicht an Stärke, sondern wächst eher noch an. Bedingt durch die riesige Ausdehnung des Hurrikans kommt es bzgl. der vertikalen Luftströmungen ggflls. zu einer radialen Schichtung, s. Abb. 46: Jeder radialen Schale mit einer aufwärts orientierten warmen Luftströmung, starker Wolkenbildung und teilweise sindflutartigen Regenfällen schließt sich eine Schale mit starken, kalten Fallwinden und entsprechend schwacher Bewölkung an usf. . Der in der Abb. 46 gezeichnete Drehsinn des Hurrikans entspricht einem Hurrikan auf der nördlichen Hemisphäre.

Große Hurrikans sind also ein weiteres Beispiel für dissipative fast-periodische Strukturen, s. Absatz S. 907.

Sobald der Hurrikan den Weg auf das Festland nimmt, entfällt die wichtigste Energiequelle und er schwächt sich im weiteren Verlauf stetig ab, bis er zu einem "normalen" Sturmtief wird.

Die Abb. 47 zeigt den Hurrikan *Katrina* etwa zum Zeitpunkt seiner größten Ausdehnung. Er füllte nahezu den gesamten Golf von Mexiko aus.





Eine noch größere Ausdehnung hatte mit ca. 3000 · km der Hurrikan Sandy aus dem Jahr 2010.

Bei der extremen Ausdehnung eines großen Hurrikans bildet sich die bisher geschilderte Strömungsstruktur nicht als ein radial einheitlicher Torus aus. Vielmehr entsteht eine Folge von einander abwechselnden Regen- und Aufwind-Bändern. Ein großer Hurrikan ist also ein weiteres Beispiel für sich selbst organisierende quasiperiodische *dissipative Strukturen*, s. Abschnitt 8.2.6.(XXX: präzisieren)

Auch in der unmittelbaren Nachbarschaft des Äquators ist ein zum Hurrikan weitgehend ähnlicher Bildungsprozess möglich. Allerdings entfällt dann die Coriolisbeschleunigung als strukturbestimmender globaler Mechanismus. Als bei einer Mittelung über mehrere Wochen verbleibende horizontale Luftströmung verbleibt in dieser sog. innertropischen Konvergenzzone (engl. inner tropical convergence ITC) die durch die Erddrehung generierte Westströmung. Es bildet sich dann eine geographisch nochmals weiter ausgedehnte Strömungsstrukur, die nach ihren Entdeckern, den amerikanischen Meteorologen Roland A. Madden (* XXX; heute em. Senior Scientist am National Center for Atmospheric Research NCAR in Boulder/Cal. (USA)) und Paul Roland Julian (* 1929 in La Porte/Indiana(USA)), den Namen Madden-Julian-Oszillation (MJO) erhalten hat, s. Abb. 48 ([40]).



Abb. 48 (credit: NOAA Climate.gov)

(XXX: Der weitere, noch vorgesehene Text zur MJO ist noch nicht verfügbar.)

8.8.8 Elektrochemie des täglichen Lebens (-/-)

(XXX: Der Kopftext des Abschnitts *Elektrochemie des täglichen Lebens* ist noch nicht verfügbar.)

Batterien (-/-)

Das Funktionsprinzip einer elektrochemischen Zelle haben wir bereits im Abschnitt 8.3.5 besprochen. Eine derartige Zelle kann eine gewisse Menge an elektrischer Energie aufnehmen, in Form von elektrochemischer Energie speichern und nach Bedarf dann wieder in Form von elektrischer Energie abgeben. Derartige Einheiten, umgangssprachlich meist als Batterien bezeichnet, existieren heute in den unterschiedlichsten Größen und nach sehr unterschiedlichen Funktionsprinzipien. Sie sind aus unserem täglichen Leben nicht mehr wegzudenken.

Die heute wichtigsten Aufbauprinzipien und deren typische technische Daten und Anwendungsfelder werde ich nun skizzieren.

(XXX: Der weitere Text des Absatzes *Batterien* ist noch nicht verfügbar.)

Korrosion (-/-)

(XXX: Der Text des Absatzes Korrosion ist noch nicht verfügbar.)

(XXX: Der weitereText des Abschnitts *Elektrochemie des täglichen Lebens* ist noch nicht verfügbar.)

8.8.9 Wärmekraftmaschinen (-)

Eine der historisch wichtigsten technischen Leistungen des Menschen war die Erfindung einer Kraftmaschine, also eines technischen Apparats, der ständig mechanische Energie $F \cdot \Delta x$ bereitstellt, indem er die hierfür erforderliche Energie aus einem geeigneten, d.h. unter wirtschaftlich vertretbaren Bedingungen verfügbaren und technisch einfach nutzbaren Reservoir entnimmt. Handelt es sich hierbei um ein Wärme-Reservoir, wird also die Energie in Form von thermischer Energie $T \cdot \Delta S$ zugeführt, bezeichnet man diesen Apparat, der also ständig Wärmeenergie in mechanische Energie umwandelt, als eine Wärmekraftmaschine. (Zur Bedeutung des Begriffs Umwandlung s. Abschnitt 8.1.3).

Aus den bereits erläuterten Gründen (Abschnitt 8.1.3) läuft dieser Vorgang in der technischen Realisierung sehr häufig in Form eines Kreisprozesses ab: Die Maschine verwendet ein *Arbeitsmedium*, das Energie sowohl in Form von mechanischer als auch von thermischer Energie austauschen kann, und führt mit diesem einen Kreisprozess durch, der so konzipiert ist, dass in der Bilanz pro Zyklus eine bestimmte Menge an mechanischer Energie abgegeben wird. Im Gegenzug wird in der Bilanz pro Zyklus eine bestimmte Menge an thermischer Energie aufgenommen. Aus Gründen der Bequemlichkeit werde ich im nun folgenden Text das Wort *Wärmekraftmaschine* häufig durch die Abkürzung *WKM* ersetzen.

Die für eine Wärmekraftmaschine typische Struktur dieses Kreisprozesses werde ich im Absatz S. 1067 erläutern. Darauf folgt dann eine Diskussion des Wirkungsgrades einer WKM (Absatz S. 1070). Wegen ihrer besonderen Bedeutung sowohl für die physikalischen und technisch-konstruktiven Eigenschaften einer WKM als auch für das generelle Verständnis der verschiedenen technischen WKM-Varianten habe ich die Diskussion der erforderlichen Wärme-Reservoire in einem eigenen Absatz S. 1074 zusammengefasst. Der Absatz S. 1076 gibt einen Überblick über die verschiedenen technischen Realisierungen von Wärmekraftmaschinen.

Der Kreisprozess einer WKM (-)

In der nun folgenden, noch sehr allgemein gehaltenen Diskussion beschreiben wir das für diesen Kreisprozess relevante Verhalten des aus der Maschine und dem Arbeitsmedium gebildeten Gesamtsystems durch eine Gibbs-Funktion E(x, S). Über die nicht näher spezifizierte Ortskoordinate x findet der Austausch von mechanischer Energie statt. Wir nehmen für die nachfolgende Diskussion o.B.d.A. an, dass die Richtungsdefinition der Ortskoordinate x so erfolgt ist, dass

$$\frac{\partial E(x, S_1)}{\partial x} < 0 \tag{8.627}$$

Den Ausgangszustand kennzeichnen wir durch die Variablenwerte (x_1, S_1) . Von diesem Zustand aus führen wir nun mit diesem Arbeitsmedium (z.B.) die folgenden Prozesse aus:

1. Isentrope (S = const.) Erhöhung der Ortskoordinate x auf den Wert $x_2 > x_1$. Hierbei wird dem System i.a. mechanische Energie entzogen (das Medium dehnt sich unter Leistung von Arbeit aus),

$$\Delta E_{mech.}^{(1)} = \int_{x'=x_1}^{x_2} \frac{\partial E(x', S_1)}{\partial x'} \cdot dx' < 0$$
(8.628)

2. Erniedrigung der Entropie des Mediums auf den Wert $S_2 < S_1$ bei konstantem Wert x_2 durch Abgabe von thermischer Energie (an ein System, das beliebige Mengen thermischer Energie aufnehmen kann, z.B. an ein Wärme-Reservoir der Temperatur T_2),

$$\Delta E_{Therm.}^{(2)} = \int_{S'=S_1}^{S_2} \frac{\partial E(x_2, S')}{\partial S'} \cdot dS' < 0$$
(8.629)

Damit dieser Prozess *von alleine*, d.h. lediglich durch Herstellung eines thermischen Kontaktes zwischen dem Arbeitsmedium und diesem Wärme-Reservoir abläuft, muss während dieses Prozesses immer gelten

$$\frac{\partial E(x_2, S)}{\partial S} = T_{\text{Medium}} > T_2 \ \forall \ S_1 \ge S \ge S_2 \tag{8.630}$$

3. Isentrope Rückführung der Ortskoordinate x auf den Wert x_1 . Hierbei wird dem System mechanische Energie zugeführt (das Medium wird unter Arbeitsaufwand komprimiert),

$$\Delta E_{mech.}^{(3)} = \int_{x'=x_2}^{x_1} \frac{\partial E(x', S_2)}{\partial x'} \cdot dx' > 0$$
(8.631)

4. Erhöhung der Entropie des Mediums auf den Wert S_1 bei konstantem Wert x_1 durch Aufnahme von thermischer Energie (von einem System, das beliebige Mengen an thermischer Energie abgeben kann, z.B. von einem Wärme-Reservoir der Temperatur $T_1 > T_2$),

$$\Delta E_{Therm.}^{(4)} = \int_{S'=S_2}^{S_1} \frac{\partial E(x_1, S')}{\partial S'} \cdot dS' > 0$$
(8.632)

Damit auch dieser Prozess *von alleine*, d.h. lediglich durch Herstellung eines thermischen Kontaktes zwischen dem Arbeitsmedium und dem Wärme-Reservoir abläuft, muss während dieses Prozesses gelten

$$\frac{\partial E(x_1, S)}{\partial S} = T_{\text{Medium}} \leq T_1 \ \forall \ S_2 \leq S \leq S_1$$
(8.633)

1068

Thermodynamik des täglichen Lebens (-)

Danach wiederholt sich der gesamte Vorgang, d.h. es wird als nächstes erneut der Schritt 1 ausgeführt.

In der Bilanz wird dem Arbeitsmedium während eines derartigen Zyklus die thermische Energie

$$\Delta E_{Therm.}^{(Z)} = \int_{S'=S_2}^{S_1} \left(\frac{\partial E(x_1, S')}{\partial S'} - \frac{\partial E(x_2, S')}{\partial S'} \right) \cdot dS' > 0$$
(8.634)

zugeführt und die mechanische Energie

$$\Delta E_{mech.}^{(Z)} = \int_{x'=x_1}^{x_2} \left(\frac{\partial E(x', S_1)}{\partial x'} - \frac{\partial E(x', S_2)}{\partial x'} \right) \cdot dx' < 0$$
(8.635)

entzogen. Da das Arbeitsmedium nach jedem durchlaufenen Zyklus wieder denselben Zustand angenommen hat, insbesondere auch denselben Wert seiner Energie, müssen diese beiden Ausdrücke dem Betrage nach identisch sein,

$$\int_{S'=S_2}^{S_1} \left(\frac{\partial E(x_1, S')}{\partial S'} - \frac{\partial E(x_2, S')}{\partial S'} \right) \cdot dS' = -\int_{x'=x_1}^{x_2} \left(\frac{\partial E(x', S_1)}{\partial x'} - \frac{\partial E(x', S_2)}{\partial x'} \right) \cdot dx'$$
(8.636)

Aufgabe des technischen Apparats einer nach diesem Konzept arbeitenden Wärmekraftmaschine ist es, dafür zu sorgen, dass diese Prozesse genau in dieser Reihenfolge ablaufen und die Energieströme bei jedem dieser Prozesse die in diesem Schema genannte Richtung haben.

Zur Verdeutlichung dieses generellen Prinzips einer WKM wiederhole ich diese 4 Prozess-Schritte noch einmal in Anwendung auf ein konkretes Beispiel, auf die klassische Hubkolben-Dampfmaschine (Abb. 49). In der Ausgangssituation befinde sich der Kolben in der Position minimalen Innenvolumens. Dieses sei bereits mit Dampf aus einem Heißdampf-Reservoir der Arbeitstemperatur T_1 und des Drucks p_1 gefüllt. Die nun sich periodisch wiederholenden Schritte lauten dann:

- 1. Bewegung des Kolbens von x_1 nach x_2 , dadurch Ausdehnung des Dampfes und Abgabe von mechanischer Energie über die Kolbenstange an das (nicht mehr gezeichnete) Schwungrad bzw. an die daran angeschlossene mechanische Einheit; dabei nimmt der Druck des Dampfes und i.a. auch dessen Temperatur stark ab;
- 2. Abgabe des entspannten Dampfes an den Kondensator und Abkühlung auf eine Temperatur T_2 unterhalb der Kondensationstemperatur; danach Rückführung des gebildeten Wassers in den Heizungskessel;



Abb. 49 Prinzipskizze einer Hubkolben-Dampfmaschine

- 3. Vortrieb des Kolbens bis in die Ausgangsposition; die hierfür erforderliche Energie wird in Form von mechanischer Energie dem Schwungrad entnommen;
- 4. Füllung des wieder minimalen Innenvolumens mit Arbeitsdampf der Temperatur T_1 ;

Danach wiederholt sich der Vorgang, d.h. es wird als nächstes erneut der Schritt 1 ausgeführt. Die für das Durchlaufen dieses Zyklus insgesamt vegehende Zeit Δt_{Zyklus} wollen wir als die *Zykluszeit* der WKM bezeichnen und deren Kehrwert als die (aktuelle) Arbeitsfrequenz der Maschine. Jede technische Realisierung einer WKM hat einen begrenzten Arbeitsbereich

$$f_{\min} < f < f_{\max} \tag{8.637}$$

innerhalb dem sie betriebssicher arbeitet.

Der Wirkungsgrad einer WKM (-)

Wir stellen nun die Frage nach der Effizienz der durch eine WKM durchgeführten Umwandlung von thermischer Energie in mechanische Energie. Wie wir sogleich erkennen werden, lässt sich diese Frage nur in Bezug auf den konkreten technischen Einsatz dieser WKM beantworten. Denn wir müssen uns zunächst klarmachen, welche der in den Gl. 8.628 bis 8.636 auftretenden Energiebeträge technisch genutzt werden und welche dem für diese Nutzung erforderlichen Aufwand entsprechen. Erst danach können wir den Wirkungsgrad η dieser Maschine bestimmen. Jede Definition eines Wirkungsgrades hat die Struktur

$$\eta = \frac{\text{Menge an gewünschter Größe } X_i}{\text{Menge an dafür aufgewendeter Größe } X_j}$$
(8.638)

Das Wort aufgewendet hat dabei die Bedeutung bezahlt, also nicht von alleine verfügbar. Die beiden Größen X_i und X_j sind immer extensiv und von derselben Dimension, der Wirkungsgrad η ist daher immer dimensionslos. Er ist übrigens keinesfalls immer auf Werte ≤ 1 begrenzt, wir werden bereits im nächsten Abschnitt ein gegenteiliges Beispiel kennenlernen. Ein Wirkungsgrad ist daher **immer** eine aus den technischen und insbesondere den **ökonomischen** Gegebenheiten resultierende Größe, und seine Definition ist daher immer auch mit einer gewissen Willkür verbunden und resultiert **nicht** etwa zwangsweise aus physikalischen Gesetzen.

Der Vollständigkeit halber weise ich an dieser Stelle auch darauf hin, dass grundsätzlich die Definition einer zu η analogen Größe auch dann möglich und üblich ist, wenn die beiden Größen X_i und X_j **nicht** dieselbe Dimension haben. Z.B. wird uns eine derartige Größe im Abschnitt 11.8 begegnen. Zur besseren Unterscheidung werde ich jedoch derartige Größen niemals als *Wirkungsgrade* bezeichnen, sondern z.B. als *Empfindlichkeiten* (engl. *sensitivity*) oder als *Ausbeute*, und ich werde sie durchgängig mit dem Buchstaben S kennzeichnen.

In der Literatur wird der Begriff des Wirkungsgrades in unterschiedlichen Nuancierungen verwendet. Oft schränkt man diesen Begriff auf den des Energie-Wirkungsgrades ein und fordert überdies, dass er auf Werte $\eta \leq 1$ begrenzt sei. Diese Forderung ist meiner Einschätzung nach logisch inkonsistent: Würde man fordern, dass bei der Berechnung des Wirkungsgrades grundsätzlich **alle** dem System bei dem betrachteten Prozess zu- und abfließenden Energieströme $J^{(X_i)}$ zu berücksichtigen sind, und sodann den Wirkungsgrad definieren als

$$\eta = \frac{\sum_{i} J_{\text{zufließend}}^{(X_i)}}{\sum_{i} J_{\text{abfließend}}^{(X_i)}}$$
(8.639)

so wäre wegen der Energieerhaltung dieser Wirkungsgrad immer = 1. Schreibt man jedoch vor, dass gewisse **abfließende** Energieströme nicht mit zu zählen sind, z.B. die Wärmeverluste einer WKM, weil sie nämlich *nicht genutzt* werden können, so ist nicht einzusehen, weshalb bei den **zufließenden** Energieströmen nicht in analoger Weise vorgegangen wird, indem man diejenigen Energieströme nicht mitzählt, die *nichts kosten*! Das aber entspricht genau der Definition gem. Gl. 8.638.

Ich weise an dieser Stelle ausdrücklich darauf hin, dass viele Lehrbuchautoren (und auch die meisten Normenausschüsse) sich nicht zu dieser Konsequenz bei der Definition eines Wirkungsgrades haben entschließen können. Ihr Ausweg aus der dann nicht mehr logisch konsequent fortsetzbaren Argumentationskette besteht dann darin, dass sie die technisch relevanten Größen nicht mehr Wirkungsgrad nennen, sondern z.B. Leistungszahl (engl. *coefficient of performance*), Nutzungsgrad o.ä.

Im Beispiel der WKM ist die **gewünschte Größe** die insgesamt in jedem Zyklus abgegebene **mechanische Energie**, und als die dafür **aufgewandte Größe** wird üblicherweise die dem auf der Temperatur T_1 befindlichen Wärmereservoir entzogene thermische Energie angesehen. Mit dieser Festlegung gilt

$$\eta = \frac{\int\limits_{x'=x_1}^{x_2} \left(\frac{\partial E(x',S_2)}{\partial x'} - \frac{\partial E(x',S_1)}{\partial x'}\right) \cdot dx'}{\int\limits_{S'=S_2}^{S_1} \frac{\partial E(x_1,S')}{\partial S'} \cdot dS'}$$
(8.640)

Wegen Gl. 8.636 können wir diesen Ausdruck derart umformen, dass er nur noch Ausdrücke für thermische Energien enthält:

$$\eta = \frac{\int\limits_{S'=S_2}^{S_1} \frac{\partial E(x_1,S')}{\partial S'} \cdot dS' - \int\limits_{S'=S_2}^{S_1} \frac{\partial E(x_2,S')}{\partial S'} \cdot dS'}{\int\limits_{S'=S_2}^{S_1} \frac{\partial E(x_1,S')}{\partial S'} \cdot dS'}$$
(8.641)

Für diese Terme können wir jedoch mit Hilfe der Bedingungen 8.630 und 8.633 jeweils eine untere oder obere Grenze angeben:

$$\int_{S'=S_2}^{S_1} \frac{\partial E(x_1, S')}{\partial S'} \cdot dS' < T_1 \cdot (S_1 - S_2)$$
(8.642)

$$\int_{S'=S_2}^{S_1} \frac{\partial E(x_2, S')}{\partial S'} \cdot dS' > T_2 \cdot (S_1 - S_2)$$
(8.643)

Insgesamt erhalten wir die Ungleichung

$$\eta < \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \tag{8.644}$$

Wir haben sie hergeleitet unter den Annahmen, dass

- die Arbeitsschritte (1) und (3) isentrop ablaufen, und dass
- die Systeme, die in den Arbeitsschritten (2) und (4) Wärme abgeben bzw. aufnehmen, *Reservoire* sind, ihre Temperatur also im Zuge dieser Arbeitsschritte nicht ändern.

Die 2. Bedingung ist keine reale Einschränkung des Gültigkeitsbereichs von Gl. 8.644, da erst durch sie die in der Ungl. 8.644 auftretenden Temperaturen überhaupt wohl definiert sind. Lässt man die 1. Einschränkung fallen, d.h. lässt man weitere bisher nicht betrachtete thermische Energieströme zu (z.B. infolge einer schlechten Wärme-Isolation des Zylindergehäuses), so können diese, wenn sie denn von alleine auftreten, wegen der 2. Hauptsatzes den Wirkungsgrad der WKM nur weiter erniedrigen. Die Ungl. 8.644 hat also **universelle Gültigkeit**! Der durch sie vorgegebene Wirkungsgrad einer zwischen 2 Wärme-Reservoiren mit den Temperaturen T_1 und $T_2 < T_1$ arbeitenden WKM ist ein thermodynamisch vorgegebener oberer Grenzwert, der von **jeder technischen Realisierung** nicht überschritten werden kann. Er wird als *Carnot-Wirkungsgrad* bezeichnet.

Wir haben die Beziehung 8.644 hergeleitet, ohne die Eigenschaften des Arbeitsmediums in irgend einer Weise einschränken zu müssen. Hierdurch wird ihre universelle Gültigkeit wirklich **bewiesen**. Im Gegensatz dazu wird in vielen Lehrbüchern zunächst nur für ein ganz bestimmtes Arbeitsmedium, nämlich für das *ideale Gas* die Ungleichung 8.644 hergeleitet und danach ohne nähere Begründung als allgemein, d.h. für beliebige Arbeitsmedien gültig deklariert. Ich empfinde diese Vorgehensweise als didaktisch unbefriedigend.

Es sei betont, dass wir bisher nur die thermodynamischen Bedingungen des eigentlichen, die Energieumwandlung realisierenden Kreisprozesses behandelt haben. In jeder technischen Realisierung einer WKM ergänzen sich hierzu dann noch die Energieverluste (d.h. die Energieströme in nicht gewollte Richtungen) z.B. bei dem Transport der mechanischen Energie von ihrem Entstehungsort (z.B. dem Schwungrad der Dampfmaschine) an ihren Einsatzort (z.B. die Antriebsräder der Lokomotive).

Um also eine WKM mit hohem Wirkungsgrad zu konzipieren, gilt es, diese den nachfolgend formulierten Kriterien abgewogen folgend zu optimieren:

- 1. Als Wärme-Reservoire, zwischen denen die Maschine arbeitet, solche mit einem möglichst großen relativen Temperaturunterschied $\frac{T_1}{T_2}$ verwenden.
- 2. Den Arbeitsschritt (1) in der Weise abgleichen, dass sich die an dessen Ende einstellende Temperatur $T_e^{(1)}$ gerade noch so weit oberhalb von T_2 einstellt, dass die Wärmeabgabe an das Reservoir in der verfügbaren Zeit möglich ist; und analog
- 3. den Arbeitsschritt (3) in der Weise abgleichen, dass sich die an dessen Ende einstellende Temperatur $T_e^{(3)}$ gerade noch so weit unterhalb von T_1 einstellt, um die Wärmeaufnahme von dem Reservoir in der verfügbaren Zeit zu ermöglichen.

Welche Wirkungsgrade bei den verschiedenen Maschinentypen bis heute real erreicht werden konnten, werde ich im Absatz S. 1076 diskutieren.

Wärmekraftmaschinen mit unechtem Kreisprozess (-)

Bei der Diskussion der verschiedenen technischen Ausführungen von Wärmekraftmaschinen werden wir feststellen, dass in vielen Fällen das Arbeitsmedium keinen wahren, sondern nur einen scheinbaren Kreisprozess ausführt: Nach Abschluss eines Zyklus befindet sich wohl dieselbe Menge an Arbeitsmedium in demselben Volumenbereich der Maschine und hat auch dieselbe Temperatur T_1 wie am Ende des vorangegangenen Zyklus. Es handelt sich jedoch nicht mehr um das ursprüngliche Teilchenkollektiv. Vielmehr wurde während eines der Einzel-Prozesse (meist während des Prozesses 2 im Kreisprozess-Schema S. 1067) ein Teil des Arbeitsmediums *nach außen* abgegeben, z.B. an ein anderes Aggregat der WKM, das nicht unmittelbar an der Energieumwandlung beteiligt ist. Dafür wird dann während eines anderen Prozesses (meist während des Prozesses 4) eine gleiche Menge an Arbeitsmedium wieder in das Maschinenvolumen eingespeist. Diese Vorgehensweise ist oft mit einer Verschlechterung des Wirkungsgrades verbunden. Zumindest bewirkt sie einen erhöhten Materialverbrauch. Man trifft dieses Konzept des Pseudo-Kreisprozesses daher eher bei älteren WKMs an, z.B. bei der traditionellen *Dampfmaschine* für den Antrieb von Eisenbahn-Lokomotiven.

Die von einer WKM genutzten Wärme-Reservoire (-)

Eine mit konstanter Arbeitsfrequenz f laufende Wärmekraftmaschine gibt (gemittelt über eine Zeit $\tau \gg \Delta t_{\text{Zvklus}}$) einen konstanten Strom

$$\langle J_{\rm mech} \rangle = \frac{\Delta E_{\rm mech}^{(Z)}}{\Delta t_{\rm Zyklus}} \tag{8.645}$$

von mechanischer Energie an den an die Maschine angeschlossenen Verbraucher ab. Diesen Energiestrom entnimmt die WKM aus einem Wärme-Reservoir der Temperatur $T_1 > T_2$ zusammen mit dem Energiestrom, der einem Reservoir der Temperatur T_2 aus den im Absatz S. 1070 erläuterten Gründen zugeführt werden muss. Insgesamt beträgt der dem T_1 -Reservoir entnommene Energiestrom

$$\left\langle J_{\rm therm}^{(T_1)} \right\rangle = \frac{\Delta E_{\rm therm}^{(4)}}{\Delta t_{\rm Zvklus}}$$
(8.646)

Wir diskutieren nun die grundsätzlichen Möglichkeiten für eine technische Realisierung dieser beiden Wärme-Reservoire und ihrer synchron zum Ablauf des Kreisprozesses zu- und abschaltbaren thermischen Kontakte mit dem Arbeitsmedium der WKM.

Betrachten wir zunächst den eigentlichen Energielieferanten für die WKM, das Wärme-Reservoir der Temperatur T_1 . Dessen Realisierungsmöglichkeiten lassen sich in 3 Gruppen einteilen:

1. Natürliche Wärme-Reservoire.

Unter dem Begriff *natürlich* wollen wir an dieser Stelle verstehen, dass die Temperatur dieser Wärme-Reservoire primär durch die naturbedingten Einflüsse vorgegeben ist und nicht durch technische Eingriffe in Zusammenhang mit der Installation der WKM. Vorteil dieser Konzeption ist, dass die Wärme-Energie auf Dauer (bis auf die Investitions- und Instandhaltungskosten) kostenfrei entnommen werden kann. Nachteilig ist insbesondere der i.a. nur mäßig hohe Wert der Reservoir-Temperatur T_1 . außerdem ist dieses Konzept nur für ortsfeste WKM nutzbar.

Typische Beispiele für diese Klasse von Wärme-Reservoiren sind:

- aus dem Erdreich gespeiste Heißwasser-Quellen in vulkanischen Gebieten;
- das oberflächennahe Erdreich in ausreichender Tiefe von z.B. $200 \cdot m$;
- große Seen in ausreichend warmen Gebieten.

2. Technische Wärme-Reservoire mit externer Wärmezufuhr

Bei dieser Klasse von Wärme-Reservoiren hat das eigentliche Reservoir, z.B. ein Heißdampfkessel, nur noch die Funktion eines Zwischenspeichers von thermischer Energie. Die Wärmezufuhr erfolgt nun durch eine externe Heizung, z.B. durch die Verbrennung von Kohle oder anderen sog. *Heiz-* oder *Kraftstoffen*, oder auch durch Einstrahlung solarer Strahlungsenergie (s. Kap. 11.11.7). Die Wärme-Entnahme und Übertragung an das Arbeitsmedium der WKM erfolgt über entsprechende Rohrleitungs-Installationen, die dann meist als Wärmetauscher bezeichnet werden. Die Reservoir-Temperatur T_1 ist nun durch die jeweilige technische Ausstattung bedingt, heute werden bis zu 1200 $\cdot K$ erreicht. Dieses Konzept ist grundsätzlich nicht an bestimmte Aufstellungsorte gebunden. Allerdings trägt dieser Typ von Wärme-Reservoir signifikant zur Gesamtmasse der WKM bei, so dass er für den Einsatz in mobilen Anlagen und Geräten nur bedingt geeignet ist.

Diese Klasse von Wärme-Reservoiren findet man heute insbesondere in allen großen zentralen Anlagen zur Erzeugung von elektrischem Strom auf der Basis von Brennstoffen oder Kernenergie.

3. Das Konzept der WKM-internen Verbrennung

Bei diesen Konzept erfolgt die Energieübertragung auf das Arbeitsmedium bereits in der WKM selbst durch Verbrennung des vorher dem Arbeitsmedium dosiert zugegebenen Kraftstoffs. Daher ist ein von den übrigen Maschinenelementen örtlich getrenntes T_1 -Wärme-Reservoir nicht mehr angebbar. Vorteil dieses Konzeptes ist die Vereinfachung der technischen Gesamtkonstruktion und damit die Reduzierung der Gesamtmasse der WKM. Auch erreicht man technisch einfacher noch höhere Wert der (effektiven) Reservoir-Temperatur T_1 . Nachteilig ist die funktionelle und örtliche Durchmischung der Funktionen Verbrennung und Energieumwandlung. Hierdurch ist deren separate Optimierung insbesondere bzgl. Gesamt-Wirkungsgrad und Reinigung der Verbrennungsgase deutlich erschwert.

Anwendung findet dieses Konzept in allen heutigen sog. *Verbrennungsmotoren* insbesondere für die FahrzeugIndustrie.

Wir wenden uns nun dem Wärme-Reservoir der Temperatur T_2 zu, das um-

gangssprachlich meist als *Kühlungssystem* bezeichnet wird. Diese Formulierung kann allerdings schnell missverstanden werden. Denn es geht nicht nur darum, gewisse Teile der WKM vor zu hohen Temperaturen zu schützen. Vielmehr hat dieses Reservoir die Aufgabe, während der gesamten Betriebszeit der WKM den mittleren Wärmestrom

$$\left\langle J_{therm}^{(T_2)} \right\rangle = \frac{\Delta E_{\text{Therm}}^{(2)}}{\Delta t_{\text{Zyklus}}}$$
(8.647)

aufzunehmen, ohne dass sich seine Temperatur T_2 signifikant verändert. Um einer Verwechslung mit den Energie liefernden T_1 -Reservoiren vorzubeugen, werde ich ersteres im nachfolgenden Text als Kühlungs-Rerservoir bezeichnen. Die grundsätzlichen Möglichkeiten zur Realisierung dieses Reservoirs lassen sich in 2 Gruppen einteilen:

1. Natürliche Kühlungs-Reservoire

Hierunter wollen wir erneut Reservoire verstehen, deren Temperatur T_2 primär durch die naturbedingten Einflüsse vorgegeben ist und nicht durch technische Eingriffe in Zusammenhang mit der Installation der WKM. Die Übertragung des Wärmestroms (Gl. 8.647) aus dem Arbeitsmedium der WKM in dieses Reservoir erfolgt i.a. ohne großen technischen Aufwand.

Typische Beispiele für derartige Kühlungs-Reservoire sind:

- die Umgebungsluft;
- Flüsse mit ausreichendem Wasserdurchfluss;
- Seen und Meeresbuchten.

2. Technische Kühlungs-Reservoire mit externer Wärmeabführung

Bei dieser Klasse von Kühlungs-Reservoiren hat das technische Reservoir, z.B. der Kühlwasser-Behälter in einem Kraftfahrzeug, nur noch die Funktion eines Zwischenspeichers von thermischer Energie. Der Wärmestrom (Gl. 8.647) wird zunächst aus dem Arbeitsmedium der WKM an diesen Zwischenspeicher übertragen. Über eine weitere technische Vorrichtung wird sodann dieser Wärmestrom an ein externes, i.a. natürliches Kühlungsreservoir übertragen, z.B. durch das Kühlgebläse eines PKWs an die Umgeungsluft.

Technische WKM-Ausführungen (-)

Im nun folgenden Absatz werde ich einige (typische) technische Ausführungen von WKMs beschreiben. Dabei wird es mir weniger um die detailgerechte Beschreibung der jeweiligen technischen Anlage gehen. Ich werde mich vielmehr darauf konzentrieren, das physikalisch-technische Konzept darzustellen, mit dem die in den vorangegangenen Absätzen dargelegten allgemeinen Prinzipien technisch umgesetzt werden.



Abb. 50 Preussische P8-Dampf-Lokomotive im Eisenbahnmuseum Bochum-Dahlhausen (Quelle: Dieses Bild basiert auf dem Bild Dampflok-P8 aus der freien Enzyklopädie Wikipedia und steht unter der GNU-Lizenz für freie Dokumentation; Der Urheber dieses Bildes ist Bernd Untied.)

Die Kolben-Dampfmaschine (-) (XXX: Der eigentliche Text des Unterabsatzes *Die Kolben-Dampfmaschine* ist noch nicht verfügbar. Auf ihn folgt dann:)

Die kommerziell wichtigste und gesellschaftlich bedeutendste Anwendung des Konzeptes der Kolben-Dampfmaschine ist sicherlich die der Dampf-Lokomotive (s. Abb. 50) gewesen. Bei diesen handelte es sich ganz überwiegend um Mehrkolben-Dampfmaschinen

- mit einem kohlebeheizten Dampfkessel als technischem Wärmereservoir mit externer Heizung (s.o.) und
- mit einem unechten Kreisprozess, da der aus den Arbeitskolben austretende entspannte Dampf nicht in den Dampfkessel zurückgeführt, sondern über den Schornstein des Kohleheizsystems abgelassen wurde.

Hierdurch diente er gleichzeitig als Unterstützung der Luftströmung im Schornstein und damit der Ansaugströmung der Frischluft für die Kohlverbrennung. (XXX: Der weitere Text des Unterabsatzes *Die Dampfmaschine* ist noch nicht verfügbar)

Der Verbrennungsmotor (-/-) (XXX: Der Text des Unterabsatzes *Der Verbrennungsmotor* ist noch nicht verfügbar)

Der Stirling-Motor (-/-) (XXX: Der Text des Unterabsatzes *Der Stirling-Motor* ist noch nicht verfügbar)

Die Turbine (-) Ein weiteres, ebenfalls intensiv technisch genutztes Konzept einer WKM ist die *Turbine*, s. Abschnitt 8.2.6. Sie wandelt die Energie des auf hohe Werte von Druck und Temperatur gebrachten Arbeitsmediums (meist Heißluft oder Heißdampf) in einem Entspannungsprozess (teilweise) in mechanische Strömungsenergie um, die sodann als Rotationsenergie auf eine mechanische Welle übertragen und an einen externen Verbraucher abgegeben wird. Vorteil der Turbine ist insbesondere der kontinuierliche Ablauf des Prozesses. Nachteilig sind u.a. die bei diesem Prozess an den Turbinenschaufeln auftretenden extrem hohen Materialbelastungen. Auch bei diesem Maschinentyp ist sowohl das Konzept der *externen* als auch der *internen* Verbrennung möglich. Da im ersteren Fall meist mit Wasser als Arbeitsmedium gearbeitet wird, bezeichnet man diesen Maschinentyp als *Dampfturbine* und den der internen Verbrennung als *Gasturbine*.

(XXX: Der weitere Text des Unterabsatzes *Die Turbine* ist noch nicht verfügbar)

Vergleich dieser WKM-Typen (-) In der nachfolgenden Tabelle sind die typischen Arbeitstemperaturen T_1 und T_2 einiger technisch realisierter Wärmekraftmaschinen und deren aktuell erreichte Wirkungsgrade zusammengestellt. In allen diesen Fällen wird das die thermische Energie abgebende Wärme-Reservoir dadurch realisiert, dass ein ständig nachzuliefernder Kraftstoff verbrannt wird, dass also zunächst chemische Energie in thermische Energie umgewandelt wird. Im Fall der Dampfmaschine findet diese Verbrennung extern statt, also **außerhalb** der eigentlichen WKM, in den sog. Verbrennungsmotoren dagegen (zeitlich wohl getaktet) innerhalb dieser Maschine. Die Wahl der Formulierungen Dampfmaschine und Verbrennungsmotor zur Unterscheidung dieser beiden Prinzipien ist etwas irreführend; denn verbrannt wird der Kraftstoff in beiden Fällen. Das Konzept der externen Verbrennung ist auch keinesfalls grundsätzlich überholt; denn die externe Verbrennung kann i.a. kontinuierlich erfolgen, da sie nicht direkt auf das Arbeitsmedium der eigentlichen WKM wirkt, sondern auf einen als Puffer wirkenden Wärmespeicher. Grundsätzlich ist also eine bessere Optimierung dieser Verbrennung bzgl. Wirkungsgrad und Schadstoffminimierung in den Abgasen möglich. Ich weise an dieser Stelle auf eine über mehrere Jahre (XXX: präzisieren) vom VW-Konzern (Fa. enginion) verfolgte Entwicklung eines sog. *zero-emission-cars* auf Basis einer Dampfmaschine hin (XXX: Referenz nennen).

	. Typ	Arbeitstemp.		o. Wi	Wirkungs-	
grad						
		T_1	T_2	Carnot	real	
	Dampfmaschine (J. Watt 1765)	$440 \cdot K$	$370 \cdot K$	0, 16	0,03	
	Dampfmaschine (Fa. enginion 2001)	$1150 \cdot K$	$400 \cdot K$	0,65	0,35	
•	Gasturbine	$1800 \cdot K$	$300 \cdot K$	0,83	0,60	
	Ottomotor	$2300 \cdot K$	$1200 \cdot K$	0, 48	0, 21	
	Dieselmotor	$2300 \cdot K$	$800 \cdot K$	0,65	0,45	
						

Wirkungsgrade einiger technisch realisierter Wärmekraftmaschinen

Wir erkennen an Hand dieser Daten, dass der jeweilige Carnot-Wirkungsgrad eine gute Orientierung liefert zur ersten vergleichenden Bewertung unterschiedlicher Konzepte von Wärmekraftmaschinen. Selbst ausgereifte technische Realisierungen erreichen i.a. kaum einen Wirkungsgrad von mehr als der Hälfte dieses jeweiligen Grenzwertes. Der moderne Dieselmotor schneidet bei diesem Vergleich noch am besten ab, er erreicht bereits etwa $70 \cdot \%$ dieses Grenzwertes. Der für die Gasturbine angegebene Wert entspricht dem der modernsten (noch im Aufbau befindlichen) kombinierten Gas- und Dampfturbine. Sie wird in den geplanten Gaskraftwerken zur Erzeugung von elektrischem Energiestrom eingesetzt werden, die zum Ausgleich der zeitlich schwankend anfallenden elektrischen Energieströme aus Photovoltaik und Windenergie erforderlich werden.

8.8.10 Kühlmaschinen und Wärmepumpen (-)

Historisch erst deutlich später als im Fall der Wärmekraftmaschinen gelang es den Menschen, Maschinen zu erfinden, die thermische Energie von einem niedrigen Temperatur-Niveau T_1 auf ein Temperatur-Niveau $T_2 > T_1$ anheben, die also einem geschlossenen Volumen, das materie-gefüllt und gegenüber der Umgebung ausreichend thermisch isoliert ist, thermische Energie entziehen und diese an die Umgebung abgeben. Auf diese Weise stellt sich in diesem isolierten Volumen, in dem $K \ddot{u} h lschrank$, eine Temperatur ein, die niedriger ist als die der Umgebung. Eine derartige Maschine bezeichnen wir im deutschen Sprachgebrauch als eine $K \ddot{u} h lmaschine$ oder als ein $K \ddot{u} h laggregat$. Das erste funktionsfähige derartige Aggregat erfand 1859 der französische Ingenieur Ferdinand Carré (* 1824 in Moislains/Somme (Frankreich); †1894 in Pommeuse/Seine-et-Marne).

Der Kreisprozess, den eine Kühlmaschine ausführt, hat eine logische Struktur, die sich von der der Wärmekraftmaschine nur dadurch unterscheidet, dass die in den Arbeitsschritten (2) und (4) auftretenden Wärmeströme ihr Vorzeichen wechseln. Um der Klarheit in der Darstellung willen werde ich dennoch die sich auf diese Weise ergebende Folge von Prozessschritten erneut explizit aufführen. Bei dieser Darstellung nehmen wir weiterhin o.B.d.A. an, dass die im Prinzip willkürliche Definition der Ortskoordinate so erfolgt ist, dass die Gl. 8.627 gültig ist. Der Ausgangszustand sei wieder durch die Variablenwerte (x_1, S_1) gekennzeichnet. Von diesem Zustand aus führen wir nun mit dem Arbeitsmedium (z.B.) die folgenden Prozesse aus:

1. Isentrope Erhöhung der Ortskoordinate x auf den Wert $x_2 > x_1$. Hierbei wird dem System i.a. mechanische Energie entzogen,

$$\Delta E_{mech.}^{(1)} = \int_{x'=x_1}^{x_2} \frac{\partial E(x', S_1)}{\partial x'} \cdot dx' < 0$$
(8.648)

2. Erhöhung der Entropie des Mediums auf den Wert $S_2 > S_1$ bei konstantem Wert x_2 durch Aufnahme thermischer Energie von dem zu kühlenden Gas- oder Flüssigkeitsvolumen, (das sich hierbei in 1. Näherung wie ein Wärme-Reservoir der Temperatur T_1 verhält,),

$$\Delta E_{Therm.}^{(2)} = \int_{S'=S_1}^{S_2} \frac{\partial E(x_2, S')}{\partial S'} \cdot dS' > 0$$
(8.649)

Damit dieser Prozess *von alleine*, d.h. lediglich durch Herstellung eines thermischen Kontaktes zwischen dem Arbeitsmedium und dem Wärme-Reservoir abläuft, muss während dieses Prozesses immer gelten

$$\frac{\partial E(x_2, S)}{\partial S} = T_{\text{Medium}} < T_1 \ \forall \ S_1 \ge S \ge S_2 \tag{8.650}$$

3. Erniedrigung der Ortskoordinate x auf den Wert x_1 . Hierbei wird dem System mechanische Energie zugeführt,

$$\Delta E_{mech.}^{(3)} = \int_{x'=x_2}^{x_1} \frac{\partial E(x', S_2)}{\partial x'} \cdot dx' > 0$$
(8.651)

4. Erniedrigung der Entropie des Mediums auf den Wert S_1 bei konstantem Wert x_1 durch Abgabe von thermischer Energie (an ein System, das beliebige Mengen thermischer Energie abgeben kann, z.B. an die sich in 1. Näherung wie ein Wärme-Reservoir der Temperatur T_2 verhaltende Umgebung),

$$\Delta E_{Therm.}^{(4)} = \int_{S'=S_2}^{S_1} \frac{\partial E(x_1, S')}{\partial S'} \cdot dS' < 0$$
(8.652)
Damit dieser Prozess *von alleine* abläuft, d.h. lediglich durch Herstellung eines thermischen Kontaktes zwischen dem Arbeitsmedium und dem Wärme-Reservoir, muss während dieses Prozesses immer gelten

$$\frac{\partial E(x_1, S)}{\partial S} = T_{\text{Medium}} > T_2 \ \forall \ S_1 \ge S \ge S_2 \tag{8.653}$$

Danach setzt sich der Prozess mit dem Schritt 1 fort.

Die dem Arbeitsmedium während eines derartigen Zyklus insgesamt zugeführte thermische Energie

$$\Delta E_{Therm.}^{(Z)} = \int_{S'=S_1}^{S_2} \left(\frac{\partial E(x_2, S')}{\partial S'} - \frac{\partial E(x_1, S')}{\partial S'} \right) \cdot dS' > 0$$
(8.654)

muss wieder dem Betrage nach mit der insgesamt entzogenen mechanischen Energie

$$\Delta E_{mech.}^{(Z)} = \int_{x'=x_1}^{x_2} \left(\frac{\partial E(x', S_1)}{\partial x'} - \frac{\partial E(x', S_2)}{\partial x'} \right) \cdot dx' < 0$$
(8.655)

identisch sein,

$$\int_{S'=S_1}^{S_2} \left(\frac{\partial E(x_2, S')}{\partial S'} - \frac{\partial E(x_1, S')}{\partial S'} \right) \cdot dS' = -\int_{x'=x_1}^{x_2} \left(\frac{\partial E(x', S_1)}{\partial x'} - \frac{\partial E(x', S_2)}{\partial x'} \right) \cdot dx'$$
(8.656)

Zur Verdeutlichung dieses generellen Prinzips einer Kühlmaschine wiederhole ich diese 4 Schritte wieder in Anwendung auf eine typische technische Realisierung, in diesem Fall auf den *Kompressor-Kühlschrank*, Abb. 51. Dabei verwende ich sogleich die Formulierungen, die gelten, wenn das Arbeitsmedium so gewählt wurde, dass es während des Prozess-Schritts (1) vom flüssigen Zustand in den gasförmigen übergeht, also verdampft, und umgekehrt während des Prozess-Schritts (3) wieder kondensiert. Dies entspricht der technischen Realität, weil hierdurch die Wirksamkeit des Gesamtprozesses entscheidend verbessert wird. Während des Kondensations- bzw. Verdampfungsprozesses wird nämlich Wärme transportiert, ohne dass sich die Temperatur des Arbeitsmediums verändert. Dadurch wird der über diesen Prozessschritt gemittelte Temperaturunterschied zwischen Arbeitsmedium und Reservoir deutlich reduziert. Im Ausgangszustand sei also der Kolben des Kompressors in der Position minimalen Innenvolumens und das Arbeitsmedium kondensiert und auf Umgebungstemperatur. Die einzelnen Prozess-Schritte lauten dann:

1. Isentrope Bewegung des Kolben in die Position maximalen Innenvolumens unter (nahezu) freier Expansion des Arbeitsmediums; das Medium wird gasförmig und kühlt sich dabei stark ab.



Abb. 51 Funktionsprinzip eines Kühlaggregats

- 2. Wärmeaustausch zwischen Kühlraum und Arbeitsmedium; das Medium entzieht dem Kühlraum thermische Energie.
- 3. Kompression des Arbeitsmediums auf das Ausgangsvolumen; das Medium erwärmt sich dabei auf Temperaturen oberhalb der Umgebungstemperatur;
- 4. Wärmeaustausch zwischen Medium und Umgebung; das Medium gibt thermische Energie an die Umgebung ab und kondensiert.

Danach setzt sich der Prozess mit dem Schritt 1 fort..

Die **technisch gewollte** Funktion dieses Kreisprozesses besteht nun darin, dass dem zu kühlenden Volumen die thermische Energie $\Delta E_{Therm.}^{(2)}$ entzogen wird. Hierfür muss die mechanische Energie $\Delta E_{mech.}^{(1)} + \Delta E_{mech.}^{(4)}$ **aufgewendet** werden. Der Wirkungsgrad einer Kühlmaschine beträgt also

$$\eta = \frac{\Delta E_{Therm.}^{(2)}}{\Delta E_{mech.}^{(1)} + \Delta E_{mech.}^{(4)}}$$
(8.657)

Mit Hilfe der Gl. 8.656 können wir diesen Ausdruck wieder derart umformen, dass er nur noch Ausdrücke für thermische Energien enthält:

$$\eta = \frac{\Delta E_{Therm.}^{(2)}}{\Delta E_{Therm.}^{(2)} + \Delta E_{Therm.}^{(4)}}$$
(8.658)

Für diese Terme liefern uns die Bedingungen 8.650 und 8.653 eine untere bzw. obere

Thermodynamik des täglichen Lebens (-)

Grenze:

$$\Delta E_{Therm.}^{(2)} = \int_{S'=S_1}^{S_2} \frac{\partial E(x_2, S')}{\partial S'} \cdot dS' < T_1 \cdot (S_2 - S_1)$$
(8.659)

$$-\Delta E_{Therm.}^{(4)} = \int_{S'=S_1}^{S_2} \frac{\partial E(x_2, S')}{\partial S'} \cdot dS' > T_2 \cdot (S_2 - S_1)$$
(8.660)

und wir erhalten die Ungl.

$$\eta < \frac{T_1 \cdot (S_2 - S_1)}{(T_2 - T_1) \cdot (S_2 - S_1)} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$$
(8.661)

Analog zu der entsprechenden Vorgehensweise im Abschnitt 8.8.9 haben wir zur Herleitung dieser Beziehung wieder lediglich die beiden Voraussetzungen

- isentrope Ausführung der Prozess-Schritte, bei denen mechanische Energie ausgetauscht wird;
- Wärmeabgabe bzw. -aufnahme in den Arbeitsschritten (2) und (4) an bzw. von *Wärme-Reservoiren*.

benötigt. Die Ungl. 8.661 ist also eine für beliebige Konzepte einer Kältemaschine geltende Beziehung. Der durch die Gl. 8.657 definierte Wirkungsgrad nimmt i.a. Werte $\eta > 1$ an, d.h. um eine gewisse Kühlleistung zu erreichen, wird eine deutlich geringere mechanische Leistung benötigt.

Dasselbe Funktionsprinzip kann aber auch dazu benutzt werden, um einen Raum zu **heizen**. Dann wird die im Prozess-Schritt 4 abgegebene Wärme zur Heizung des betrachteten Volumens, z.B. des Inneren eines Hauses, genutzt, und die im Schritt 2 benötigte Wärme wird einem geeigneten Reservoir entzogen, z.B. dem Grundwasser in der Nähe des beheizten Hauses. Eine derartige Maschine bezeichnen wir als eine *Wärmepumpe*. Auf Grund der nun gewollten Funktion ist der Wirkungsgrad jetzt durch den Ausdruck

$$\eta = \frac{\Delta E_{Therm.}^{(4)}}{\Delta E_{mech.}^{(1)} + \Delta E_{mech.}^{(4)}}$$
(8.662)

gegeben und es gilt

$$\eta < \frac{T_2 \cdot (S_2 - S_1)}{(T_2 - T_1) \cdot (S_2 - S_1)} = \frac{T_2}{T_2 - T_1}$$
(8.663)

Physikalisch betrachtet sind Kühlaggregate und Wärmepumpen offensichtlich identisch. Die technische Umsetzung führt wegen der unterschiedlichen Wärmeübertragungsbedingungen dennoch zu etwas unterschiedlichen Apparaten. Wegen der Ungl.

1083

8.663 ist eine Wärmepumpe insbesondere dann von Vorteil, wenn der Unterschied zwischen der Solltemperatur T_2 des zu beheizenden Volumens und der Temperatur T_1 des verfügbaren Wärme-Reservoires nicht zu groß ist. Daher ist im privaten Bereich die Kombination von Wärmepumpe und Niedrigtemperatur-Warmwasser-Zentralheizung (z.B. in Verbindung mit einer Fußboden-Heizung) von besonderem Vorteil. Zur Veranschaulichung des im Konzept einer Wärmepumpe enthaltenen Energie-Einsparungspotenzials nenne ich ein Zahlenbeispiel: Eine konventionelle Heizungsanlage, die chemische Energie direkt in Wärme umwandelt, hat immer einen Wirkungsgrad

$$\eta \le 1,0 \tag{8.664}$$

wobei moderne Heizungsanlagen Werte nahe 0,9 erreichen. Für eine Heizung auf Basis einer Wärmepumpe schätzen wir ab:

$$T_1 \ge 8^{\circ}C \approx 281 \cdot K \quad (\text{Grundwasser})$$

$$(8.665)$$

$$T_2 \leq 45^{\circ}C \approx 318 \cdot K \text{ (Fußboden-Heizung)}$$

$$(8.666)$$

$$\eta \ge \frac{281}{318 - 281} = 7,6 \tag{8.667}$$

Auch wenn es sich hierbei nur um den thermodynamisch vorgegebenen oberen Grenzwert für den Wirkungsgrad dieses Heizungs-Konzeptes handelt, ist dieser Zahlenwert äußert ermutigend. Denn er sagt aus, dass man den Bedarf an Primärenergie, den man zur Heizung eines Gebäudes aufwenden muss, ohne sonstige bauliche Veränderungen im Idealfall **auf** etwa 13% desjenigen Wertes senken kann, den eine konventionelle Heizung benötigt. Es geht also um die Möglichkeit einer Energieeinsparung um fast eine Größenordnung! Ich werde auf diesen Aspekt im Abschnitt 8.8.11 zurückkommen und dabei u.a. den Begriff der *Primärenergie* präzisieren und auf die damit zusammen hängenden Unterschiede in der (ökonomischen) Bewertung der verschiedenen Energieformen näher eingehen.

8.8.11 Thermodynamik der Energieversorgung (-)

Nachdem wir in den beiden vorangegangenen Abschnitten einiges über die technisch und ökonomisch wichtigen Maschinen zur wechselseitigen Umwandlung von thermischer und mechanischer Energie gelernt haben, werden wir nun die Frage der Energie-Umwandlung als generelle technische Aufgabe von einem anders positionierten Standpunkt aus diskutieren. Denn es wird nun die Frage nach der **ökonomisch** günstigsten Lösung im Vordergrund stehen! D.h. es geht um die Frage, nach welchem Konzept vorzugehen ist, wenn der vom Endverbraucher angeforderte Bedarf an Energie in einer vorgegebenen Form mit einem Minimum an Verbrauch von **Primärenergie** und mit einem Minimum an **technischem Aufwand** gedeckt werden soll. Unter dem Begriff *Primärenergie* wollen wir die Menge an Energie verstehen, die im Zuge eines technischen Prozesses über einen natürlich vorkommenden und für diesen Prozess verfügbar gemachten Energieträger in diesen Prozess einfließt. Dabei werden wir i.a. **nicht** zwischen *erneuerbaren* oder *nicht erneuerbaren* Trägern von Primärenergie unterscheiden, einfach weil diese Unterscheidung an dieser Stelle von untergeordneter Bedeutung ist. Beispiele von Primärenergieträgern sind

- Kohle, Erdgas, Holz (Träger von chemischer Energie);
- Wind, gezeiten-getriebene Meeresströmungen (Träger von kinetischer Energie);
- Sonneneinstrahlung (Strahlungsenergie).

Ich werde in diesem Abschnitt in Bezug auf den Energiegehalt von Rohstoffen, Energiespeichern etc.durchgehend von dem Begriff der jeweiligen Energie**form** Gebrauch machen, ohne jeweils erneut explizit darauf hinzuweisen, dass dieser Begriff eigentlich nur für Energie**änderungen** während eines **bestimmten** Prozesses zulässig ist und nicht für den Energie**gehalt** eines Objektes insgesamt, s. die ausführliche Diskussion im Abschnitt 8.1.3. Der Grund für meine an dieser Stelle leicht saloppe, aber hoffentlich besser verständliche Sprechweise liegt darin, dass für jedes dieser Objekte der für eine Energieabgabe bzw. Energiespeicherung bevorzugte Prozess offensichtlich ist. Den Begriff ökonomisch werde ich nicht in seiner trivialen Einschränkung auf die aktuelle Kostensituation verwenden, sondern im Sinne einer langfristig betrachteten Abwägung insbesondere der Faktoren Verfügbarkeit des Rohstoffes, technischer Aufwand zu dessen Bereitstellung und direkte und indirekte Auswirkungen des eingesetzten Prozesses. Ziel dieser Betrachtungen ist es daher, die wirtschaftlich relevanten, aber von der zukünftigen Kostenentwicklung der verschiedenen Rohstoffe und der eingesetzten Technologien weitgehend unabhängigen Fakten und Zusammenhänge heraus zu arbeiten.

Technische Vor- und Nachteile der verschiedenen Energieformen (-)

Die typischen Operationen der Energiewirtschaft sind:

- Die Beschaffung, also die Bereitstellung von Energie in jeweils derjenigen Form, die sich ohne weiter gehende Verarbeitung ergibt, z.B. als chemische Energie (in Kohle, Erdöl, Holz, Rapsöl, Rohrzucker etc.) oder auch direkt als elektrische Energie (aus Wasser- oder Windkraftwerken, aus photovoltaischen Anlagen etc.). Auf diesen Schritt folgt ggflls. :
- 2. Die *Umwandlung* der Energie in eine für die nachfolgenden Operationen besser geeignete Form;
- 3. die (zeitliche begrenzte) *Speicherung* der Energie, um den zeitlichen Ablauf der Beschaffung an den des Verbrauchs anzupassen;

- 4. der *Transport*, also die Überbrückung der Entfernung zwischen dem Ort, an dem die Beschaffung erfolgt, und dem Aufenthaltsort des Endverbrauchers. Und ggflls. im Anschluss an diesen Transport:
- 5. die erneute *Umwandlung* der Energie in diejenige Form, die der Endverbraucher verlangt.

Nun genügt aber bereits ein oberflächlicher Blick auf die technischen Daten typischer Apparate und Anlagen zur Ausführung dieser Operationen an bzw. mit den verschiedenen Energieformen, um zu erkennen, dass diese Energieformen für diese verschiedenen Operationen in stark unterschiedlicher Weise geeignet sind. Um diese Behauptung zu untermauern, berechnen wir zunächst die physikalisch-technischen Voraussetzungen für einige konkrete Beispiele zur **Energie-Speicherung**:

1. Zur Speicherung von chemischer Energie z.B. in Form von hochwertiger Steinkohle benötigen wir ein Verhältnis $\frac{Masse}{Energie}$ von

$$\frac{M}{E} = \frac{1 \cdot kg}{32 \cdot MJ} \cdot \frac{1 \cdot MJ}{0,278 \cdot kWh} = 0,11 \cdot \frac{kg}{kWh}$$
(8.668)

2. Für die Speicherung von elektrostatischer Energie in einem auf $100 \cdot V$ aufgeladenen Kondensator (s. Gl. 4.146) benötigen wir ein Verhältnis $\frac{Kapazität}{Energie}$ von

$$\frac{C}{E} = \frac{2}{U^2} = \frac{2}{10^4 \cdot V^2} = 7, 2 \cdot 10^2 \cdot \frac{F}{kWh}$$
(8.669)

Ein Kapazitätswert der Größenordnung $10^3 \cdot F$ übersteigt alle derzeit technisch genutzten Werte um mehrere Größenordnungen, s. Abschnitt 14.2.3.

3. Für die Speicherung von Gravitationsenergie in Form von Wasser, das um eine Höhendifferenz von $500 \cdot m$ angehoben wurde, benötigen wir ein Verhältnis $\frac{Masse}{Energie}$ von

$$\frac{M}{E} = \frac{1}{g \cdot z} = \frac{1}{9,81 \cdot \frac{m}{s^2} \cdot 500 \cdot m} = 0,73 \cdot \frac{kg}{kWh}$$
(8.670)

4. Für die Speicherung von mechanischer Rotationsenergie in einem Speichenrad von $10 \cdot m$ Durchmesser, das mit einer Drehzahl von $10^3 \cdot \min^{-1}$ rotiert, benötigen wir ein Verhältnis $\frac{Radmasse}{Energie}$ von

$$\frac{M}{E} = \frac{2}{\left(r \cdot 2 \cdot \pi \cdot f\right)^2} = \frac{2}{\left(10 \cdot m \cdot \pi \cdot 10^3 \cdot \min^{-1}\right)^2} = 26 \cdot \frac{kg}{kWh}$$
(8.671)

5. Für die Speicherung von elektrochemischer Energie in einem modernen Lithium-Ionen-Akkumulator benötigen wir ein Verhältnis $\frac{Masse}{Energie}$ von ca.

$$\frac{M}{E} = 5 \cdot \frac{kg}{kWh} \tag{8.672}$$

6. Für die Speicherung von thermischer Energie durch Aufheizung von Wasser von $20^{\circ}C$ auf $90^{\circ}C$ benötigen wir ein Verhältnis $\frac{Masse}{Energie}$ von

$$\frac{M}{E} = \frac{1}{c \cdot \Delta T} = \frac{1}{4,182 \cdot \frac{kJ}{kq \cdot K} \cdot 70 \cdot K} = 12,3 \cdot \frac{kg}{kWh}$$
(8.673)

Bei Ausnutzen der Kondensationswärme (Speicherung als thermische Energie durch Verdampfen von bereits nahezu 100°C warmem Wasser) beträgt das Verhältnis $\frac{benötigte Masse}{Energie}$ lediglich

$$\frac{M}{E} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{2,256 \cdot 10^3 \cdot \frac{kJ}{kg}} = 1, 6 \cdot \frac{kg}{kWh}$$
(8.674)

Offenbar gelingt die Energie-*Speicherung* besonders einfach und effektiv in Form von chemischer Energie. Aber auch die Speicherung in Form von Gravitationsenergie (z.B. durch Pumpspeicherwerke) kann in konkreten Fällen technischwirtschaftlich interessant sein. Die Speicherung in Form von thermischer Energie ist technisch einfach und effektiv realisierbar, insbesondere wenn man hierbei die Kondensationswärme z.B. von Wasser ausnutzt.

Als nächstes betrachten wir einige konkrete Beispiele des **Energie-Transports**. Ein wichtiges Problem dabei ist, dass mit dem gewollten **Energie**transport i.a. zwangsweise auch ein störender, weil Energie und Betriebskosten verursachender **Massen**transport verbunden ist. Wir berechnen daher das bei diesem Transport auftretende Verhältnis

$$\frac{\frac{dE}{dx}}{\frac{dM}{dx}} = \frac{E}{M} \tag{8.675}$$

Bei den Energieformen, bei denen wir bzgl. deren Speicherung ebenfalls die damit verknüpfte Masse als das wichtigste Problem gedeutet haben, ist dies einfach der Kehrwert der vorher berechneten Größe.

1. Beim Transport von chemischer Energie in Form von hochwertiger Steinkohle beträgt das Verhältnis von Energie- und Massentransport

$$\frac{E}{M} = 32 \cdot \frac{MJ}{kg} \tag{8.676}$$

Allerdings ist dieser Energie-Transport für sich genommen i.a. verlustfrei. Die transportbedingten Energieverluste resultieren primär aus den mit jedem realen Massentransport verbundenen Verlusten z.B. durch mechanische Reibung.

2. Der Transport als elektrische Energie durch Überland-Hochspannungsleitungen, die mit Wechselspannung (s. auch Kapitel 6.5) (XXX: präzisieren) betrieben werden, ist wohl mit gewissen elektrischen Verlusten verbunden, aber mit keinerlei Massentransport,

$$\frac{E}{M} = \infty \tag{8.677}$$

Allerdings sind insbesondere die Investitionskosten für den Aufbau der Hochspannungsleitungen erheblich. Auch die Instandhaltungskosten sind relevant.

3. Der Transport als elektro-chemische Energie in hochwertigen Gleichspannungs-Akkumulatoren ist nur durch den Transport des gesamten Akkumulators möglich. Wir können also den bereits zitierten Zahlenwert übernehmen,

$$\frac{E}{M} = \frac{1 \cdot kWh}{5 \cdot kg} = 0, 2 \cdot kWh = 0, 72 \cdot \frac{MJ}{kg}$$

$$(8.678)$$

4. Der Transport als mechanische Energie wird aktuell praktisch nur noch innerhalb von Maschinen und Aggregaten realisiert z.B. mit Hilfe von Antriebswellen, Keil- oder Zahnriemen. Zu Beginn des technischen Zeitalters, als der Einsatz von elektrischer Energie noch nicht möglich war, war es noch üblich, innerhalb einer Fabrik den Bedarf an mechanischer Energie von einer einzigen WKM bereit zu stellen. Die Weiterleitung der mechanischen Energie an die einzelnen Arbeitsplätze erfolgte dann über umfangreiche sog. Transmissionsanlagen aus Drehachsen, die i.a. an die Decken der Fabrikhallen montiert waren (s. Abb. 52), und daran angeschlossenen Transmissionsriemen, an die ihrerseits die einzelnen Maschinen angeschlossen waren.

Offensichtlich ist für den Energie-*Transport* die Form der elektrischen Energie besonders gut geeignet. Das hierfür installierte Verteilungsnetz aus Hoch-, Mittelund Niederrspannungsleitungen ist jedoch ortsfest. Damit sich bei der Kostenrechnung die Investitions- und Instandhaltungskosten für dieses Verteilungsnetz auf ausreichend hohe Werte der insgesamt übertragenen Energie aufteilen, muss allerdings dieser Transport zwischen ortsfesten Stellen erfolgen und sollte mit zeitlich nicht zu stark schwankenden Werten des Energiestroms verbunden sein.

Wir betrachten schließlich noch einige typische Zahlenwerte für die **Energie-Umwandlung**:

1. Die Umwandlung von chemischer Energie in thermische Energie erfolgt üblicherweise auf dem Wege der Verbrennung. Da hierbei die Energie nicht nur an das jeweilige Arbeitsmedium übertragen wird, sondern z.B. auch an die (übrigen) Verbrennungsprodukte, lässt sich auch unter Optimierung aller technisch machbaren Wärmeaustausch-Prozesse real nur ein Wirkungsgrad

$$\eta = \frac{\text{an das Arbeitsmedium übertragene thermische Energie}}{\text{umgesetzte chemische Energie}}$$
(8.679)

merklich unter 1 erreichen. Ein realistischer Wert für moderne Verbrennungsanlagen ist $\eta \approx 0, 9$.



Abb. 52 Werkstattraum einer Druckerei (ca. 1900) mit Transmissionsriemen-Anlage zur Übertragung von mechanischer Energie (Quelle: www.solingen-internet.de/Si-hgw/imprimator/druckerei1900.htm)

- 2. Die Umwandlung von thermischer Energie in nicht-thermische, also in mechanische, elektrische oder chemische Energie ist durch den 2. Hauptsatz der Thermodynamik begrenzt (Satz 46). Entscheidend ist also insbesondere der Temperaturunterschied zwischen den Temperaturen der beiden Wärme-Reservoire, zwischen denen die Wärmekraftmaschine arbeitet. Moderne mehrstufige Turbinenanlagen zur Stromerzeugung in konventionellen Kraftwerken erreichen bei diesem Arbeitsschritt Wirkungsgrade von etwa $\eta \approx 0, 4$.
- 3. Die direkte Umwandlung von chemische in elektrische Energie gelingt z.B. in den sog. Brennstoffzellen (Kapitel 8.8.8). (XXX: präzisieren)Heutige Brennstoffzellen erreichen Wirkungsgrade von etwa $\eta \approx 0,70 \dots 0,85$.
- 4. Eine nur vordergründig direkte Umwandlung von chemischer in mechanische Energie findet in den Verbrennungsmotoren der Kraftfahrzeuge statt. In Wirklichkeit besteht der Prozess aus einer sequentiellen Umwandlung von chemischer in thermische Energie und erst danach in mechanische Energie, s. Unterabsatz *Der Verbrennungsmotor* ab S. 1078). Pauschal betrachtet erreichen moderne Verbrennungsmotoren einen Wirkungsgrad

 $\eta = \frac{\text{an das Getriebe übertragene mechanische Energie}}{\text{umgesetzte chemische Energie}} \approx 0, 2 \dots 0, 45$ (8.680)

5. Der klassische Apparat zur Umwandlung von elektrischer Energie in mechanische Energie ist der Elektromotor (s. Abschnitt 6.4.1). Mit ihm werden ohne große technische Anstrengungen Wirkungsgrade bis etwa $\eta \approx 0,95$ erreicht.

Über den privaten und Industriellen Bereich gemittelt benötigt der Endverbraucher von Energie diese Energie

- zu etwa 33 · % in Form von mechanischer Energie, also zum Antrieb von mechanischen Vorrichtungen (davon gehen 20% zu Lasten des Personen- und Last-Verkehrs);
- zu etwa $65 \cdot \%$ in Form von thermischer Energie, im privaten Bereich also insbesondere zur Gebäudeheizung und im industriellen Bereich sowohl zur Gebäudeheizung als auch als sog. *Prozesswärme* zur Erwärmung z.B. der Reaktionspartner einer chemischen Reaktion auf die erforderliche Arbeitstemperatur; und
- zu etwa 2.% in Form von Strahlungsenergie, also zur Beleuchtung von Gebäuden und Straßen.

Andererseits sind Elektromotore die derzeit technisch einfachsten mechanische Energie erzeugenden Wandler, und die einfachsten Strahlungsenergie erzeugenden Wandler sind ebenfalls elektrisch betriebene Lampen, so dass letztendlich ein Bedarf von etwa $35 \cdot \%$ elektrischer und $65 \cdot \%$ thermischer Energie besteht.

Ein an vielen Stellen entscheidendes Faktum, das das Konzept zur ökonomisch optimalen Gestaltung der Energie-Wirtschaft bestimmt, ist nun der 2. Hauptsatz der Thermodynamik. Durch ihn wird die Gleichwertigkeit der verschiedenen Energieformen aufgehoben und zwar unabhängig von technisch bedingten (und damit auch dem Wandel durch den technischen Fortschritt unterworfenen) Details der aktuellen technischen Möglichkeiten. Der 2. Hauptsatz definiert eine neue *Wertigkeit* der real in einem System vorhandenen und über technisch mögliche Prozesse entnehmbaren Energie. Diese Wertigkeit ist um so höher, je **niedriger** die Entropie ist, die mit dieser Energie verbunden ist. Denn ohne weitere Hilfsmittel, also letztlich ohne weitere Energiequellen, sind ja nur Prozesse möglich, die diesen Entropiewert nicht erniedrigen, sondern - bei allen realen Prozessen - im Gegenteil signifikant erhöhen. Das aus diesen Überlegungen resultierende Konzept der *Exergie* werden wir im nachfolgenden Abschnitt behandeln. Mit ihrer Hilfe lässt sich eine bestehende Struktur der Energieversorgung nach Stellen der *Verschwendung von Exergie* durchforsten und damit ein detaillierter Maßnahmenkatalog zur Energieeinsparung erarbeiten.

Eine pauschale Aussage ist jedoch bereits an dieser Stelle möglich: Vergleichen wir die aktuelle Struktur des Energiebedarfs ($35 \cdot \%$ elektrische und $65 \cdot \%$ thermische Energie) mit dem aktuell maximal erreichbaren Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine ($\eta \approx 0, 4$), so erkennen wir unmittelbar, dass die vom Endverbraucher benötigte thermische Energie bereits zwangsweise bei der Produktion der von ihm benötigten

elektrischen Energie anfällt, solange letztere überwiegend durch Wärmekraftmaschinen erzeugt wird. Diese Aussage ist unabhängig davon, mit welchen primären Brennstoffen diese Wärmekraftmaschinen betrieben werden. Wir bekämen daher $65 \cdot \%$ der aktuell benötigten Energie "umsonst", d.h. **ohne** den Verbrauch weiterer z.B. chemischer Brennstoffe geliefert, wenn es denn gelänge, die bei der Produktion der elektrischen Energie anfallende Abwärme vollständig zu nutzen. Dieses mit dem Schlagwort *Kraft/Wärme-Kopplung* belegte Konzept ist wegen der gerade skizzierten Schwierigkeiten bei dem Transport von Wärme jedoch nur in einem ausreichend **dezentralen** Verbund von elektrischen Energiestrom erzeugenden Kraftwerken realisierbar. 2 konkrete typische Ausführungsbeispiele für dieses Konzept sind:

- 1. Der Betrieb einer sog. Blockheiz-Kraftwärmekopplungs-Einheit (BHKWK), also eines elektrischen Energiestrom erzeugenden thermischen Kraftwerks in einem ausreichend dicht besiedelten Stadtteil. Diese Einheit ist so dimensioniert, dass die von ihr abgegebene thermische Energie ausreicht, um die in ihrer Nähe liegenden Wohngebäude während der Heizungsperiode mit thermischer Energie für Gebäudeheizung und Warmwasser zu versorgen. Die dabei erzeugte elektrische Energie wird in das allgemeine Stromnetz eingespeist. Außerhalb der Heizungsperiode bleibt die BHKWK-Einheit abgeschaltet. Etwa seit 2010 werden auch Mini-KWK-Einheiten kommerziell angeboten, die für den Einsatz in Einfamilienhäusern geeignet sind. Die von diesen Anlagen erzeugte elektrische Leistung liegt in der Größenordnung von $1 \cdot kW$.
- 2. Die räumliche Nachbarschaft von Industrieanlagen mit hohem Bedarf an thermischer Energie (sog. Prozesswärme), aber nicht zu hoher Prozesstemperatur, und elektrischen Energiestrom erzeugenden thermischen Kraftwerken, so dass die von der Industrieanlage benötigte thermische Energie vollständig durch die sog. Abwärme des Kraftwerks geliefert wird. Die dabei erzeugte elektrische Energie wird i.a. zumindest teilweise von der Industrieanlage selbst benötigt. Der verbleibende Anteil wird wieder in das allgemeine Stromnetz eingespeist. Typische Beispiele für Industrielle Produktionstechniken mit hohem Bedarf an Prozesswärme sind bestimmte chemische Prozesse der sog. Grundstoffchemie (z.B. die NH_3 -Synthese und die sog. Crack-Prozesse der Petrochemie, die das Rohöl in für die weitere Verarbeitung günstige niedermolekulare Anteile aufspalten).

Die Umsetzung dieses Konzeptes ist technisch problemlos, die benötigten technischen Anlagen entsprechen dem aktuellen Stand der Technik. Die Schwierigkeiten resultieren primär und überwiegend aus den massiv vorhandenen politisch-kommerziell bedingten Gegeninteressen der an diesen Prozessen beteiligten Industrie-Unternehmen. Eine weitere, nicht zu unterschätzende Schwierigkeit resultiert aus der durchgängig konservativen Grundhaltung unserer Gesellschaft, die gegen jeden Versuch, bisher akzeptierte Strukturen und Vorgehensweisen **substanziell** zu verändern, nahezu zwangsläufig den massiven Widerstand der (vermeintlich) betroffenen Gruppen generiert.

Das Konzept der Exergie (-)

Ich beginne diesen Abschnitt mit dem Hinweis, dass im Bereich der technischen Physik nur äußerst selten die Energie eines physikalischen Objektes in ihrer absoluten Definition verwendet wird, sondern nahezu ausschließlich als Differenz zur Energie ihres (der jeweiligen Anwendung entsprechend unterschiedlich festgelegten) Referenz-Zustandes. So wird man bei der Behandlung elektrischer Fragestellungen als Energie eines bestimmten elektrischen Kondensators den Wert

$$\Delta E = E(U) - E(U = 0 \cdot V) \tag{8.681}$$

verwenden und nicht etwa auch den Teil der Energie des Objektes berücksichtigen, der sich erst ändert, wenn mit dem Kondensator nicht-elektrische Prozesse durchgeführt werden, wenn z.B. mit den Materialien, aus denen dieser Kondensator besteht, chemische Prozessen ausgeführt werden (z.B. indem man den Kondensator verbrennt). Wenn also von der Energie eines physikalischen Objektes die Rede ist, gilt es immer genau nachzuprüfen, welcher Teil der Gesamtenergie dieses Objektes konkret gemeint ist.

Wir gehen nun noch einen Schritt weiter und konzentrieren uns auf den Anteil der Energie eines Systems, der ihm bei einer Energieumwandlung in Form von nicht-thermischer Energie **maximal entzogen** werden kann. Sobald es sich um ein thermodynamisches System handelt, also um ein System, dem in jedem Zustand eine wohl definierte Entropie zugeordnet ist, ist dieser Anteil durch den 2. Hauptsatz der Thermodynamik (Satz 46) begrenzt: Das System sei durch die Gibbs-Funktion E = E(S, X) beschrieben, wobei S die Entropie ist und X für einen Satz weiterer nicht näher spezifizierter extensiver Variablen steht. Wird nun an diesem System ein Prozess ausgeführt, durch den es vom Zustand (1) in den Zustand (2) übergeht, so ändert sich dabei i.a. sowohl seine Energie wie auch alle seine Variablen,

$$(S_1, X_1) \to (S_2, X_2) \quad ; \quad E_1 = E(S_1, X_1) \neq E_2 = E(S_2, X_2)$$

$$(8.682)$$

Wird dem System durch diesen Prozess Energie entzogen, so gilt wegen Gl. 8.2 zwangsläufig

$$E_1 > E_2 \Rightarrow S_1 > S_2 \tag{8.683}$$

d.h. die Entropie des Systems nimmt ebenfalls ab. Damit dieser Prozess dennoch möglich ist, muss als Folge dieses Prozesses die Entropie eines anderen Systems mindestens um diese Differenz $S_1 - S_2$ zunehmen. Dieses 2. System sei ein Wärmereservoir der Temperatur T_0 . Im Grenzfall des reversiblen Prozesses nimmt dieses Reservoir gerade die Wärmeenergie

$$\Delta E_{\rm th} = T_0 \cdot (S_1 - S_2) \tag{8.684}$$

auf, so dass die Entropie des Gesamtsystems aus System und Reservoir konstant bleibt. Damit dieser Wärmetransfer vom System an das Reservoir möglich ist, muss gelten

$$T_2 \ge T_0 \tag{8.685}$$

Bei maximaler Energieänderung $(E_1 - E_2)$ gilt in der Gl. 8.685 das Gleichheitszeichen. Für die Energieabgabe in Form von nicht-thermischer Energie steht daher maximal der Anteil

$$\Delta E_{\rm nth} = E_1(S_1, X_1) - E_2(S_2, X_2) - T_0 \cdot (S_1(E_1, X_1) - S_2(T_0, X_2))$$
(8.686)

zur Verfügung. Durch die explizite Aufführung der jeweils relevanten Variablen wird herausgestellt, dass diese Größe $\Delta E_{\rm nth}$ nicht nur von der Wahl der Temperatur T_0 des Wärmereservoirs abhängt, sondern auch von den Werten X_2 der nicht-thermischen Variablen im Zustand (2), m.a.W. von der Wahl des Prozesses, der das System vom aktuellen Zustand (S, X) in den Zustand (T_0, X_2) überführt. Ist die Anzahl der nichtthermischen Variablen X gleich 1, so gibt es nur **einen** zulässigen Prozess, nämlich gerade die Veränderung dieser einen Variablen X (, die bei einfach strukturierten realen Beispielen meist das Volumen V ist). Und es gibt genau einen Wert X_2 , der die Bedingung

$$T_2 = \frac{\partial E(S, X_2)}{\partial S} = T_0 \tag{8.687}$$

erfüllt. Ist dagegen diese Variablenanzahl > 1, so gibt es i.a. unendlich viele verschiedene mögliche Prozesswege, die zu einem Zustand mit $T = T_0$ führen. Für das weitere Vorgehen wählen wir nun den Prozess aus, der auf einen Zustand (T_0, X_2) führt, für den der Ausdruck $\Delta E_{\rm nth}$ maximal wird und bezeichnen diese Größe als die *Exergie* des Systems. Zu ihrer Kennzeichnung werde ich den Buchstaben Ξ verwenden. Eine Verwechslung mit der von mir ebenfalls durch diesen Buchstaben gekennzeichneten verallgemeinerten Ladung (Abschnitt 3.2.5) ist wohl nicht zu befürchten. Wir fassen diese Begriffsbildung in Form einer Definition zusammen:

Definition 183 Die Exergie Ξ eines thermodynamischen Systems ist definiert als der Betrag an Energie, der ihm in nicht-thermischer Form maximal entzogen werden kann, wenn der Prozess durch Austausch mit einem Wärmereservoir der Temperatur T_0 abläuft.

I.a. nimmt man für den Wert T_0 die Umgebungstemperatur von 20°C. Die Exergie ist also keine eindeutig definierte physikalische Größe, sondern lässt, ähnlich wie der Wirkungsgrad eines Prozesses oder eines technischen Apparats (s. Abschnitt 8.8.9 und Gl. 8.638) eine gewisse, die anvisierte technische Anwendung berücksichtigende Willkür in ihrer Festlegung zu. Überdies ist sie im allgemeinen Fall nur relativ schwierig zu berechnen. Lediglich bei der Beschränkung auf nur eine nicht-thermische Variable gilt die einfache Beziehung

$$\Xi(S,X) = E(S,X) - E(T_0,X_2) - T_0 \cdot (S(E,X) - S_2(T_0))$$
(8.688)

Vermutlich wegen dieser begrifflichen Besonderheiten wurde bis heute von dieser Größe nur sehr selten Gebrauch gemacht, obwohl sie insbesondere bei der Diskussion der Energiewirtschaft und Energieeinsparung sehr hilfreich sein kann.

Zur Veranschaulichung des Begriffes *Exergie* betrachten wir dessen Veränderung im Zuge eines typischen technischen Nutzungsprozesses eines sog. Energie-*Rohstoffs*. Steinkohle hat einen sog. Heizwert von

$$H = 3, 2 \cdot 10^7 \cdot \frac{J}{kg} = 3,84 \cdot 10^5 \cdot \frac{J}{Mol}$$
(8.689)

D.h. bei der chemischen Reaktion von
 $1\cdot Mol$ Kohlenstoff mit $1\cdot Mol$ Sauerstoff gemäß der Reaktionsgleichung

$$C + O_2 \to CO_2 \tag{8.690}$$

wird dieser Betrag von $3,84 \cdot 10^5 \cdot \frac{J}{Mol}$ frei. Die Formulierung frei werden sagt aus, dass dieser Energiebetrag im Zuge dieser chemischen Reaktion an einen Reaktionspartner, also an ein anderes physikalisches System abgegeben werden kann, z.B. auch in Form von nicht-thermischer Energie. Ist ein derartiger weiterer Reaktionspartner nicht vorhanden, wird diese Energie an das Reaktionsprodukt CO_2 in Form von thermischer Energie übertragen. Dem Konzept der Exergie folgend werden wir also dem Ausgangsprodukt Kohlenstoff die Exergie

$$\frac{\Xi}{N_C} = 3,84 \cdot 10^5 \cdot \frac{J}{Mol}$$
(8.691)

zuordnen. Verwenden wir nun diesen Kohlenstoff dazu, um in einem Heizungskessel eine entsprechende Menge von Wasserdampf von $400 \cdot K$ auf z.B. $1000 \cdot K$ aufzuheizen, so ist dies mit einer Entropieproduktion von

$$\frac{\Delta S}{N_{H_2O}} = \Delta \hat{s} = \hat{c}_v \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} \tag{8.692}$$

verbunden. Das Verhältnis von Energieumsatz und Entropieproduktion beträgt dabei

$$\frac{\Delta \widehat{s}}{\Delta \widehat{e}} = \frac{\ln \frac{T_2}{T_1}}{(T_2 - T_1)} \tag{8.693}$$

Die durch die chemische Reaktion frei gewordene Energie ist wohl nicht verloren gegangen, sie kann aber nun nicht mehr vollständig in nicht-thermische Energie umgewandelt werden. Die Exergie des erhitzten Wasserdampfes beträgt nur noch

$$\frac{\Xi}{N_{H_2O}} = \Delta \widehat{e} - \Delta \widehat{s} \cdot T_0 = \Delta \widehat{e} \cdot \left(1 - \frac{T_0 \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}}{(T_2 - T_1)}\right)$$
(8.694)

In unserem Zahlenbeispiel sind das

$$\frac{\Xi}{N} = \Delta \widehat{e} \cdot \left(1 - \frac{293 \cdot \ln \frac{1000}{400}}{600}\right) = \Delta \widehat{e} \cdot 0,55 \tag{8.695}$$

Durch diesen Prozess ist also die Exergie bereits auf fast die Hälfte ihres Ausgangswertes abgesunken.

Exergie-orientierte Strukturierung der Energieversorgung (-)

In diesem Absatz werde ich versuchen zu zeigen, dass allein auf Basis des Konzeptes des minimalen Exergieverbrauchs eine Orientierung gegeben werden kann für eine Strukturierung unserer Energieversorgung, die die eingesetzten Resourcen optimal ausnutzt. Beginnen wir mit der Energieumwandlung.

Energie aus fossilen Brennstoffen Wir diskutieren zunächst die Erzeugung von elektrischer Energie aus fossilen Brennstoffen, also aus chemischer Energie. Den abstrakten Überlegungen folgend sollte dies eigentlich auf dem Wege einer direkten Umwandlung geschehen, also **ohne** den Umweg über die thermische Energie. Dies ist bis heute nur mit ganz speziellen Brennstoffen möglich, nämlich mit Wasserstoff oder Methan in den Brennstoffzellen (s. Kapitel 8.8.8)(XXX: präzisieren), die jedoch den Beweis ihrer kommerziellen Konkurrenfähigkeit insbesondere bzgl. Kosten und Betriebssicherheit erst noch erbringen müssen. Hier besteht also weiterhin noch eine große Herausforderung an Forschung und technologische Entwicklung.

Solange aber die Aufgabe der direkten Umwandlung von chemischer in elektrische Energie nicht gelöst ist, verbleibt nur der Weg über eine WKM. Um hierbei den Verbrauch an Exergie zu minimieren, gilt es, die WKM zwischen 2 Wärme-Reservoiren mit möglichst großem Temperatur-Unterschied $T_1 - T_2$ zu betreiben. Dem sind allerdings technische Grenzen gesetzt.

Wenn man daher ein gewisses, noch mit einem vertretbaren technischen Aufwand realisierbares Wertepaar (T_1, T_2) akzeptiert hat, gilt es zumindest, die bei dem Betrieb der WKM dem Wärme-Reservoir der Temperatur T_2 zugeführte Energie nicht ungenutzt z.B. an die Außenluft oder an einen nahe gelegenen Fluss abzugeben, sondern diese nach dem Konzept der Kraft-Wärmekopplung an einen Verbraucher weiter zu leiten, der Wärmeenergie mit möglichst genau dieser Temperatur benötigt. Wie bereits mehrfach ausgeführt, ist eine konsequente Umsetzung dieses Konzeptes nur mit dezentralen Einheiten möglich. Es bedeutet also das "Aus" für die derzeit vorherrschenden großen sog. Kraftwerke der Größenordnung $1 \cdot GW$ abgegebenen elektrischen Energiestroms.

Energie aus der Sonneneinstrahlung Als nächstes betrachten wir die Erzeugung von elektrischer Energie aus der Energie der Sonnen-Einstrahlung. Der auf die Erde auftreffende solare Strahlungsstrom hat eine Temperatur von etwa $6000 \cdot K$. Bei einer Entscheidung für den Weg über eine WKM besteht die technische Herausforderung darin, diesen Strahlungsstrom in ein Wärme-Reservoir einzuspeisen, das eine Arbeitstemperatur erlaubt, die nicht unnötig tief unterhalb dieses aus thermodynamischen Gründen nicht überschreitbaren Grenzwertes von $6000 \cdot K$ liegt. Gelänge es, eine WKM mit einer Arbeitstemperatur von z.B. $1800 \cdot K$ einzusetzen (der heute erreichten maximalen Arbeitstemperatur von technischer Hochtemperaturkeramik), betrüge der Carnot-Wirkungsgrad

$$\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \approx 1 - \frac{400 \cdot K}{1800 \cdot K} = 0,78$$
(8.696)

Das modernste derzeit (2011) existierende Solar-Kraftwerk nach diesem Grundprinzip, der Kraftwerks-Komplex Andasol 1 / 2 / 3 in La Calahorra/Granada (Spanien) mit insgesamt 150 · MW elektrischer Leistung (s. Abschnitt 11.11.7), ermöglicht eine Arbeitstemperatur von 700 · K. Gem. Gl. 8.644 entspricht dies einem Carnot-Wirkungsgrad von

$$\eta_{\text{Carnot}} \approx 1 - \frac{400 \cdot K}{700 \cdot K} = 0,43$$
(8.697)

Dieser Wert liegt aber immer noch deutlich über den von Photovoltaik-Modulen aktuell (2011) erreichten Werten der Größenordnung 0, 20. Diese wandeln Strahlungsenergie direkt um in elektrische Energie, können aber hierfür nur einen begrenzten Teil des solaren Spektrums ausnutzen.

Ein grundsätzliches Problem der Energie-Erzeugung aus der solaren Einstrahlung besteht nun darin, dass die zeitliche und geographische Verteilung der Energie-Erzeugung i.a. nicht mit der zeitlichen und geographischen Verteilung der Energie-Nachfrage durch den Endverbraucher übereinstimmt. Sobald also diese Art der Energie-Erzeugung einen relevanten Anteil der Gesamt-Erzeugung ausmacht, wird dringend eine Möglichkeit der Energie-**Speicherung** benötigt, möglichst in unmittelbarer Nachbarschaft zum Ort der Energie-Erzeugung. Wenn wir uns nun daran erinnern, dass bzgl. der Möglichkeit des Transports gespeicherter Energie die chemische Energie einen deutlichen Vorteil gegenüber allen anderen Formen der Energie hat, dann ist die eigentlich erwünschte **Alternative zur solarbetriebenen WKM oder zur Photovoltaik** offensichtlich:

Es ist die direkte Umwandlung von Strahlungsenergie in chemische Energie.

Dieses Konzept ist in der Natur durch die Photosynthese der Pflanzen (und einiger Bakterien) realisiert. Wir wünschen uns also ein technisches Analogon zu dieser Photosynthese, allerdings mit einem Wirkungsgrad, der deutlich über dem von den Pflanzen erreichten Wert von ca. 0,016 liegt. Bis heute (2011) gibt es zu diesem Konzept lediglich im Labormaßstab gewonnene Ergebnisse. Aus meiner Sicht ist dieses Konzept eine der ganz großen Herausforderungen an die Forschung. Ein auch kommerziell umsetzbarer Erfolg der Forschung an dieser Stelle könnte den entscheidenden Durchbruch bedeuten auf dem Weg in eine nachhaltige Versorgung der Menschheit mit Energie: Der sog. *Sonnengürtel* der Erde (West-Sahara; das Innere der arabischen Halbinsel; der Westen der USA; West-Australien; Nord-Chile) böte ausreichend Fläche für die Installation von Modulen, die mit Hilfe von Sonnenenergie organischen Treibstoff (z.B. Aethylen oder Methan) produzieren. Dieser könnte dann, wie heute das Rohöl aus den öl-fördernden Ländern, mit Tankfahrzeugen eingesammelt und mit Tankschiffen und/oder über Pipelines weltweit verteilt werden.

Als auch **langfristig verbleibende** sinnvolle Anwendung der konventionellen Photovoltaik, also der direkten Umwandlung von Sonnenenergiestrom in elektrischen Energiestrom sehe ich die **dezentrale** Installation derartiger Anlagen an Orten, wo dieser Energiestrom direkt eingesetzt werden kann, also z.B.

- als Tankstellen für Elektrofahrzeuge;
- als mobile Versorgungseinheiten z.B. in Straßen-Fahrzeugen, Schiffen etc. ;
- als Versorgungseinheiten für Apparate, deren Energie-Nachfrage gut auf Photovoltaik-Einheiten angepasst ist, also z.B. für Klimaanlagen;
- als Versorgungseinheiten für Orte, die weit ab von der aktuell installierten Stromversorgung liegen; dies sind aktuell insbesondere große Gebiete in den Entwicklungsländern.

Bei der Beurteilung der ökonomisch bedingten Chancen dezentraler Photovoltaik-Anlagen muss man beachten, dass der Nutzer dieser Anlagen mit dem Endverbraucher von elektrischem Energiestrom identisch ist. Für ihn ist aber der sog. Nettopreis von elektrischem Energiestrom, also der Preis, der dem Betreiber großer Stromversorgungsanlagen vergütet wird, von untergeordnetem Interesse. Für ihn ist der Bruttopreis relevant, also der vom privaten Endverbraucher zu zahlende Preis. Sobald also der über die kalkulatorische Lebensdauer (von derzeit $25 \cdot y$) berechnete Herstellungspreis von Photovoltaikstrom unter den aktuellen Bruttostrompreis sinkt, wird für jeden Privatabnehmer die Installation einer Photovoltaikanlage interessant, die seinen durchschnittlichen Bedarf an elektrischem Energiestrom deckt (oder auch nur eine gewisse Grundlast). Diese Aussage bleibt auch bei einem Wegfall aller zusätzlichen staatlichen Unterstützungsmaßnahmen gültig. In Deutschland liegen diese beiden Preise, Bruttostrompreis und Herstellungspreis von Photovoltaikstrom, aktuell (2013) bereits nahe bei einander ([58]).

Die Gebäudeheizung Betrachten wir nun die technische Aufgabe der Heizung von privaten, kommerziellen und öffentlichen Gebäuden. Sie benötigt Wärmeströme aus einem Wärme-Reservoir einer Temperatur

$$T_{\rm Vorlauf} \gtrsim T_{\rm Geb.} \approx 20^{\circ} C$$
 (8.698)

Je niedriger der Wärmewiderstand der Heizkörper ist, die den vom Reservoir gelieferten Wärmestrom an das Innere des Gebäudes übertragen, um so niedriger kann der Unterschied $(T_{\text{Vorlauf}} - T_{\text{Geb.}})$ gewählt werden. Ergänzend zur Wärmedämmung des zu beheizenden Gebäudes ist dies ein technisch einfach umsetzbares und wirksames Konzept zur Minimierung der für die Heizung benötigten Exergie. Technische Realisierungen solcher sog. Niedertemperatur- Heizungsanlagen waren bis vor kurzem vor allem Fußboden-Heizungen. Heute sind aber auch eine Vielzahl ästethisch ansprechender großflächiger Heizkörper z.B. zur Wandmontage im Handel, mit denen sich ebenfalls problemlos eine Niedertemperatur-Heizungsanlage konzipieren lässt. Damit nun dieses Konzept auch wirklich zu signifikanten Einsparungen bei den Heizkosten führt, muss diese Heizkörper-Installation ihren Wärmestrom aus einer Heizungsanlage beziehen, die auf diese niedrige Temperatur T_{Vorlauf} optimiert ist, z.B. von einer Wärmepumpe (s. Abschnitt 8.8.10) oder aus der Abwärme einer für diese Temperatur ausgelegten WKM. Gegen die Entscheidung für den Einsatz einer Wärmepumpe zur Gebäudeheizung spricht oft das Fehlen eines technisch leicht zugängigen Wärmereservoirs von ausreichender Kapazität und (auch im Winter !) nicht zu tiefer Temperatur. Ideal ist z.B. ein nahe gelegener Bach mit ganzjährig ausreichendem Wasserstand oder ein ausreichend großer Gartenbereich, in dem man in moderater Tiefe ein Schlauchsystem als Wärmtauscher verlegen kann. Steht eine ausreichend große Dachfläche zur Verfügung, so ist auch folgende Installation möglich: Als primärer Wärmetauscher dient ein Wasserbehälter mittlerer Größe, der auf Temperaturen bis zu $0^{\circ}C$ ausgelegt ist. Für diese untere Temperatur T_1 ist auch die Wärmepumpe ausgelegt. Bei einer maximalen Vorlauftemperatur für die Heizungsanlage von $T_2 = 45^{\circ}C$ (Fußbodenheizung) erreicht man einen Wirkungsgrad (Gl. 8.661) von

$$\eta \lesssim \frac{273}{45} = 6 \tag{8.699}$$

Der Wasserbehälter wird nun von Solarkollektoren beheizt, die auf das Gebäudedach montiert sind. Deren Funktionsprinzip ist im Unterabsatz S. 8.8.11 skizziert. Für die hier vorliegende Aufgabe genügt es, wenn die Transportflüssigkeit in den Solarkollektoren für eine gewisse Zeit eines Tages auf Temperaturen oberhalb von 0°C aufgeheizt wird. Diese Bedingung wird mit modernen Solarkollektoren auch in mitteleuropäischen Breiten selbst an kalten Wintertagen stundenweise erfüllt. Der während dieser Zeit von den Kollektoren absorbierte solare Wärmestrom wird in den als Pufferspeicher wirkenden Wasserbehälter transportiert. Die Speicherwirkung des Wasserbehälters nutzt insbesondere auch die Schmelzwärme des Wassers aus. Auf diese Weise können bereits mit moderaten Wasservolumina auch längere Phasen des weitgehenden Ausfalls der solaren Wärmeeinstrahlung überbrückt werden. Da jedoch kommerziell verfügbare Wärmepumpen bis heute (2012) mit elektrischer Energie und nicht etwa mit chemischer Energie betrieben werden können, ist für die Gebäudeheizung aus der Sicht der exergie-orientierten Energieversorgung das Konzept der Kraft-Wärme-Kopplung grundsätzlich vorzuziehen. **Die Warmwasserversorgung** Logisch und technisch nahe verwandt mit der Aufgabe der Gebäudeheizung ist der private und gewerbliche Bedarf an warmem Wasser für den sanitären Bereich, aber auch für jede andere Art von Reinigungsprozess incl. der dafür eingesetzten technischen Apparate wie Autowaschanlagen, Geschirrspüler, Waschmaschinen etc. . Diese Generierung von Wärmeenergie des Temperaturniveaus von meist

$$T_{\rm Warmwasser} < 60^{\circ}C \tag{8.700}$$

erfolgt heute noch überwiegend als direkte elektrische Heizung, also der Umwandlung von elektrischer Energie in Wärmeenergie. Dies ist eine extreme Exergie-Vergeudung, die durch technisch vorhandene, einfache Maßnahmen beseitigt werden kann. Die naheliegende Lösung besteht darin, die zu den Verbrauchern führende im Haus installierte Warmwasserleitung an die vorhandene Gebäudeheizung anzuschließen, damit das warme Wasser nicht mehr unmittelbar durch elektrischen Energiestrom erzeugt wird, sondern mit dem Primärenergieträger, der auch für die Gebäudeheizung eingesetzt wird. In vielen Fällen ist auch eine separate Warmwasserversorgung auf der Basis von Solarkollektoren sinnvoll, die den solaren Strahlungsenergiestrom in einen Wärmestrom wandeln, indem sie eine Transportflüssigkeit aufheizen, die ihrerseits über einen Wärmetauscher das Wasser in einem Warmwasser-Reservoir erhitzt. Wegen der nur moderaten Anforderungen an die Höhe der typischen Temperaturen, die in einem derartigen Solarkollektor erzeugt werden, kann die eingesetzte Technik deutlich einfacher sein als z.B. bei dem o.a. Solar-Kraftwerk. Technische Realisierungen dieses Konzeptes kombinieren i.a. die Heizung durch Solarkollektoren mit einer konventionellen Verbrennungs-Heizung, die jedoch nur in den Zeiten in Betrieb gesetzt wird, in denen die solare Einstrahlung nicht ausreicht.

Die Beleuchtung Wir kommen nun zu der Versorgung mit **Beleuchtung**slicht. Diese Anwendungen machen wohl aktuell nur ca. 5% des Gesamtverbrauchs an Energie aus. Es macht dennoch Sinn, auch hierfür zu hinterfragen, welche Techniken der Generierung von sichtbarem Licht am wenigsten Energie benötigen und welche zusätzlichen Bedingungen eingehalten werden sollten, um den Gesamtbedarf an elektrischer Energie zu minimieren. Für diese Anwendungen ist der Begriff der Exergie ohne Bedeutung. Dafür benötigen wir jetzt eine Reihe von Fakten aus dem Bereich der Optik, die wir daher auch erst im Heft 11 (Optik) behandeln werden. Ich werde daher auf dieses Thema auch erst im Abschnitt 11.8.2 zurückkommen.

Der Antrieb von Maschinen In jedem Unternehmen ebenso wie in jedem Privat-Haushalt gibt es eine Vielzahl von *Maschinen und Apparaten*, die etwas *antreiben*, also ständig einen mechanischen Energiestrom benötigen. Als typische Beispiele nenne ich Waschmaschinen, Staubsauger, Bohrmaschinen, Zementmischer, Förderbänder, Mahlmaschinen usw. Als Energieversorgung für all diese Antriebe dient heute nahezu ausschließlich elektrischer Energiestrom. Historisch betrachtet begründete sich diese Entwicklung wohl darauf, dass ein Elektromotor nicht nur einen sehr hohen Wirkungsgrad besitzt, sondern auch besonders einfach in der Handhabung ist und überdies betriebssicher und nahezu wartungsfrei. Dieses Konzept ist aber auch unter Betrachtung der Exergie-orientierten Energienutzung von Vorteil. Denn die naheliegende Alternative einer Wärmekraftmaschine mit innerer Verbrennung (s. Absatz S. 1073), also eines Verbrennungsmotors, hat zum einen i.a. einen deutlich schlechteren Wirkungsgrad als die zentrale WKM des Energieversorgungsunternehmens. Überdies besteht bei diesen Maschinen, die von einem Verbrennungsmotor angetrieben werden, keine technisch umsetzbare Möglichkeit zur weiteren Nutzung der Abwärme des Motors. Heute gibt es typische Anwendungsbereiche im Privathaushalt und im Handwerk, in denen dennoch der Verbrennungsmotor dominiert. Es sind dies insbesondere mobile Geräte mit einem relativ hohen Energiebedarf, z.B. tragbare Kettensägen oder größere Rasenmäher.

Der Personen- und Güter-Transport Die Besonderheit dieses Technikbereichs "*Transportieren*" liegt darin, dass hierbei nicht nur das Transportgut selbst bewegt werden muss, sondern es muss zusätzlich zu dem Fahrzeug, in dem sich das Transportgut befindet, auch noch die für die vorgesehene Wegstrecke erforderliche Energie transportiert werden, s. hierzu wieder den Absatz. ab S. 8.8.11. Dies kann entweder dadurch geschehen, dass dieser Energiestrom ständig über eine geeignete Leitung an das Fahrzeug geliefert wird. Dies entspricht dem Konzept des (i.a. schienengebundenen) Fahrzeugs, das über eine (i.a. elektrische) Leitung mit dem Kraftwerk verbunden ist. Derartige Systeme sind schon seit langem praktisch ausschließlich von Elektromotoren angetriebene Systeme.

Die 2. Möglichkeit besteht darin, dass die für die vorgesehene Fahrtstrecke erforderliche Energie in dem Fahrzeug **vor** seinem Start gespeichert wird. Hierfür aber ist, wie wir bereits wissen, die chemische Energie die in vielen Punkten vorteilhafteste Energieform. Wir sind also bei dem Konzept des konventionellen, mit chemischen Treibstoffen angetriebenen Kraftfahrzeugs angekommen.

Als Alternative gibt es erste Modelle eines sog. *Elektro-Autos* mit einem Elektromotor als Antrieb und einer aufladbaren Gleichspannungs-Batterie als Energiespeicher. Nun liegt aber die von uns bereits diskutierte Kenngröße $\frac{\text{transportierte Masse}}{\text{transportierte Energie}}$ selbst bei den modernsten Gleichspannungs-Batterien immer noch um fast 2 Größenordnungen über dem Wert eines typischen chemischen Treibstoffs. Eine auf Dauer tragfähige, sich ausschließlich auf die Minimierung des Exergie-Bedarfs stützende Begründung für die Vorteile des Elektro-Autos ist nach meiner Einschätzung schwierig zu finden. Der Grund für diese meine pessimistische Einschätzung liegt in der bereits genannten Kennziffer $\frac{\text{transportierte Masse}}{\text{transportierte Energie}}$ der Batterie, deren Wert trotz fortschreitender Entwicklung weiterhin relativ ungünstig bleiben wird. Sekundäre Vorteile, wie die im Einsatzgebiet des Fahrzeugs (aber nicht unbedingt am Ort der Energie-Produktion) vollständig eliminierte Schadstoff-Emission, werden primär einen Vorteil in bestimmten Teilbereichen der Fahrzeug-Anwendung ergeben. Wenn allerdings tatsächlich in Zukunft ein weitgehend dezentral verteiltes Netz von Einheiten zur

Erzeugung von elektrischer Energie aus sog. regenerativen Quellen (Sonne, Wind) entstehen sollte, dann benötigt dieses Netz ein ebenso dezentral verteiltes Netz von Einheiten zur Zwischenspeicherung von elektrischer Energie, mit deren Hilfe die unterschiedlichen zeitlichen Verläufe von Energie-Erzeugung und Energie-Verbrauch ausgeglichen werden können. Hierbei könnten Elektro-Fahrzeuge einen signifikanten Beitrag leisten. Über ein intelligentes Steuerungssystem könnte man die an Ladestationen angeschlossenen Fahrzeuge vorzugsweise nur dann laden, wenn (an der jeweiligen Stelle im Versorgungsnetz) ausreichend elektrische Energie verfügbar ist. S. hierzu auch die Aufgabe 15.175.

Aus meiner Sicht liegt das Konzept eines Fahrzeugs für den individuellen Personentransport, das die Aspekte des Energieverbrauchs, der Schadstoffemissionen, insbesondere der CO_2 - und der NO_x -Emission und der Anchaffungskosten gleichgewichtig berücksichtigt, auf der Hand, sobald man nur die typischen Fahrgewohnheiten z.B. der deutschen Bürger berücksicht. Danach werden etwa 90% der im Jahr mit dem eigenen Pkw zurückgelegten km auf Fahrtstrecken von weniger als $100 \cdot km$ zurückgelegt. Daher ist es ökonomischer Unsinn, für den Elektro-Pkw eine Reichweite von mehreren $100 \cdot km$ vorzusehen. Die dadurch bedingten Mehrkosten für die Batterie, deren zusätzliche Masse und deren zusätzlicher Energieverbrauch bei der Herstellung sind unnötig. Benötigt wird dann aber eine zusätzliche Energiequelle, die die rein-elektrische Reichweite von z.B. $100 \cdot km$ auf die bei Langstreckenfahrten von z.B. $1000 \cdot km$ gewünschte Reichweite verlängert. Der Energieverbrauch und die Schadstoffemission dieser Zusatzquelle ist dann von reduzierter Relevanz, da sie für die Gesamtwerte nur mit etwa 10% beiträgt. Man könnte hierfür zumindest anfangs einen konventionellen Dieselmotor mit optimierter Abgasreinigung einsetzen, der über einen Generator während der Fahrt die Batterie auflädt. Der Dieselmotor könnte bei konstanter, für den Treibstoffverbrauch und die Schadstoffemission optimaler Drehzahl betrieben werden. Dieses Konzept hat international die Bezeichnung Extended Range Electric Vehicel EREV erhalten. Der Antrieb entspricht einem reinen Elektrofahrzeug. Der zusätzliche, einen chemischen Treibstoff verbrennende Motor hat lediglich die Aufgabe, die Batterie ggflls während der Fahrt wieder aufzuladen. Er muss nicht für die maximal erforderliche Antriebsleistung (z.B. bei der Beschleunigung während eines Überholmanövers oder beim Uberwinden einer extremen Steigung) ausgelegt sein. Es genügt eine Leistung, die der Elektroantrieb im Mittel während einer längeren Fahrt mit konstanter maximal vorgesehenen Reisegeschwindigkeit benögt. Dieses Konzept verbindet in intelligenter Weise die Vorteile des reinen Elektroautos mit denen des konventionellen durch einen Verbrennungsmotor angetriebenen Autos. Aktuell (2018) ist auf dem Markt kein derartiges EREC vorhanden. Es scheint noch nicht einmal in der Planung zu sein.

Ein wichtiger Teilaspekt der Aufgabe Verkehr ist der physikalische Unterschied zwischen den Betriebszuständen Beschleunigen und Fahren des betrachteten Fahrzeugs. Um das Fahrzeug um eine gewisse Geschwindigkeitsdifferenz Δv zu beschleunigen, wird eine physikalisch bedingte Mindestenergie benötigt, die nur von dieser Differenz Δv und der Gesamtmasse des Fahrzeugs abhängt,

$$\Delta E = \frac{M}{2} \cdot \left(v_2^2 - v_1^2 \right) \tag{8.701}$$

Hieran kann keine noch so ausgeklügelte Antriebstechnik etwas ändern. Die einzige Möglichkeit, insgesamt Energie einzusparen, besteht darin, diese Energie bei einem Bremsvorgang nicht zu verschleudern, indem sie in den Bremsen in Wärmeenergie gewandelt wird, sondern sie in speziellen Zusatzaggregaten vorzugsweise in elektrische Energie umzuwandeln und zu speichern. Diese Technik wird heute in einer steigenden Zahl von Fahrzeugtypen bereits eingesetzt.

Im Betriebszustand Fahren dagegen, in dem sich das Fahrzeug mit konstanter Geschwindigkeit bewegt, ist der erforderliche Mindestaufwand an Energiestrom durch keinerlei physikalische Gesetze vorgegeben, sondern folgt aus der verbliebenen Reibung, die es nicht gelungen ist zu vermeiden. Bei hohen Geschwindigkeiten des Fahrzeugs ist diese Reibung zu einem mit dieser Geschwindigkeit steil ansteigendem Anteil durch die Luftreibung bedingt. Diese ergibt sich aus dem Querschnitt der Fläche, die der Luftströmung entgegen gestellt ist, und aus dem sog. c_W -Wert, der sich aus dem Fahrzeugprofil ergibt. Bei Geschwindigkeiten unterhalb von ca. $100 \cdot \frac{km}{h}$ dominiert dagegen die übrige Reibung (Rollreibung der Räder auf der Straße; Reibung innerhalb der Antriebsaggregate). Nun gibt es aber eine Antriebstechnik, bei der diese Reibung extrem gering ist, nämlich die Technik der sog. Magnetschwebebahn ([50];[46]). Dieses Konzept wurde in Deutschland von einem Firmenkonsortium über Jahrzehnte intensiv bearbeitet, erreichte aber bis heute keinen richtig durchschlagenden kommerziellen Erfolg. Unter der von uns gewählten Betrachtungsrichtung wird offensichtlich, dass dieses Konzept eines schienengebundenen Transportmittels vielleicht weniger als Konkurrent zu den bereits im Markt etablierten konventionell elektrisch angetriebenen Hochgeschwindigkeitszügen geeignet ist. In diesem Geschwindigkeitsbereich dominiert der Luftreibungs-Widerstand, der im wesentlichen vom Antriebskonzept unabhängig ist. Im Bereich von nicht zu hohen Reisegeschwindigkeiten dagegen hat die Magnetschwebebahn entscheidende Vorteile:

- vernachlässigbare Reibungsverluste während der Fahrt mit konstanter Geschwindigkeit;
- nahezu vollständige Rückgewinnung der Beschleunigungsenergie beim nachfolgenden Bremsvorgang durch Rückeinspeisung in das Netz der primären Energieversorgung;
- extrem schnelle Beschleunigung möglich, primär nur durch den Wert begrenzt, den man meint, den Fahrgästen noch zumuten zu können;
- extrem steile Anstiege und Gefälle möglich, primär wieder nur durch den Wert begrenzt, den man den Fahrgästen zumuten will;



Abb. 53 Magnetschwebebahn auf der Strecke Shanghai-Zentrum / Pudong International Airport

(aufgenommen am 14.07.2005 von Andreas Berdan; Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung des Eigentümers; Copyright^{\mathbb{R}} Andreas Berdan)

• kurze Taktfrequenzen der Fahrbetriebs möglich.

Dieses Konzept ist also weniger als Hochgeschwindigkeitszug für große Entfernungen geeignet, sondern eher für den sog. Shuttle-Verkehr für mittlere Entfernung und kurze Taktzeiten, also für sehr hohes Passagier-Aufkommen. Die Möglichkeit steiler Anstiege und Gefälle reduziert die Baukosten für die Gleisführung in bergigem Gelände. Das Management des Transrapid-Herstellers ist allerdings bis heute (2011) nicht von dem Marketing-Konzept

Transrapid = Hochgeschwindigkeitszug bis $500 \cdot \frac{km}{h}$

abgegangen. Die bisher erreichten kommerziellen Realisierungen bzw. konkreten Realisierungs-Projekte sind jedoch überwiegend dem Shuttle-Verkehr zuzuordnen:

- Shanghai/Long Yang Road (Stadtzentrum) \rightleftharpoons Pudong International Airport: Fahrstrecke $30 \cdot km$; Fahrzeit $8 \cdot \min$; Zugfolge $10 \cdot \min$; im kommerziellen Betrieb seit Dez. 2003 (s. Abb. 53);
- Las Vegas \rightleftharpoons Primm (Grenzort Nevada/California) : Fahrstrecke 64 · km; Fahrzeit 8 · min; die bereits begonnene Planungsphase ruht z.Zt. und b.a.w.;

Fortsetzung bis Anaham (Cal.) mit einer Fahrstrecke von insgesamt $433 \cdot km$ angedacht;

• Greensburgh \rightleftharpoons Pittsburgh-Airport : gesamte Fahrstrecke $87 \cdot km$; Teilstrecke Pittsburgh-Downtown \rightleftharpoons Pittsburgh-Airport ca. $30 \cdot km$; Fahrzeit hierführ $11 \cdot \min$; Zugfolge $9 \cdot \min$; noch in der Planungsphase; geschätzte Bauzeit $5 \cdot y$. Eine spätere Erweiterung der Strecke um eine Verbindung nach Harrisburgh $(330 \cdot km$; Fahrzeit $1 \cdot h : 30 \cdot \min$) und/oder Philadelphia ($490 \cdot km$; Fahrzeit $< 2 \cdot h$) ist in der Diskussion.

Einsatzkonzepte für die Magnetschwebebahn, die über die bisher realisierte Technik hinausgehen und bereits in Projektstudien bearbeitet wurden, sind:

- Fahrt der Bahn in Tunnelstrecken, die auf einen Luftdruck deutlich unter Normaldruck evakuiert sind. Hierdurch wird auch der Fahrtwiderstand bei hohen Geschwindigkeiten reduziert. An diesem Konzept wird in der Schweiz gearbeitet.
- Bau von Aufzügen für besonders tief in das Erdinnere reichende Bergwerke, z.B. einige Goldminen in Südafrika. Der Vorteil besteht hier weniger in der Energieeinsparung beim Betrieb, sondern darin, dass die Halteseile der Aufzüge entfallen. Bei der konventionellen Konstruktion übersteigt die Gesamtmasse dieser Seile ab einer gewissen Tiefe die Masse der beladenen Aufzugskabine. Ab einer freien Länge von etwa 200 · m überschreitet die allein durch das Eigengewicht des Aufzugseils in ihm erzeugte Zugspannung die Zugfestigkeit des Seilmaterials. Der bisher alleinige Ausweg aus diesem Dilemma war die Aufteilung der Gesamt-Fahrtiefe in eine entsprechende Anzahl von Unterteilungen. Die Magnetschwebebahn dagegen könnte die gesamte Tiefe in **eine**r konstruktiven Einheit befahren.

Das Problem der Energiespeicherung Aufgabe der Energieversorgung eines Landes oder gar eines Kontinentes ist es, das von den Energieversorgungsträgern erstellte Angebot an Energiestrom und die von den Abnehmern gestelle Nachfrage aufeinander abzugleichen und zwar sowohl bzgl. der Art des Energiestroms (insbesondere Gas, flüssige und feste chemische Treibstoffe) als auch geographisch und zeitlich. Der Energieversorger wird in vielen Fällen eine zumindest zeitlich konstante Ablieferung bevorzugen. Der typische Abnehmer von Energiestrom hat dagegen meist einen zeitlich stark schwankenden Energiebedarf. Das ist insbesondere eine Folge der Jahreszeiten, aber auch des menschlichen Tagesrythmus.

Bei allen Konzepten der direkten Umwandlung von Sonnenenergie in elektrische Energie (hierzu zähle ich an dieser Stelle auch die Energieumwandlung durch

Windkraftwerke) verbleibt das Problem der Zwischenspeicherung eines Teils der erzeugten elektrischen Energie, einfach weil der zeitliche Verlauf des erzeugten elektrischen Energiestroms mit dem zeitlichen Verlauf des vom Abnehmer angeforderten elektrischen Energiestroms nicht übereinstimmt. Diese beiden Ströme werden immer sowohl über kurze Zeit, z.B. im Verlauf eines Tages, als auch über eine längere Zeit gemittelt, z.B. im Verlauf eines Jahres, mehr oder weniger stark auseinander klaffen. Eine mit möglichst geringen Verlusten verbundene Möglichkeit der Energiespeicherung ist also unverzichtbar. Hier erinnern wir uns nun an die im Absatz S. 1085 erläuterte Aussage über die Vorteile der Energie-Speicherung in Form von Gravitations-Energie, insbesondere als Pumpspeicherwerk. Bisher sind dies überwiegend Talsperren, bei denen als Energie-Speicher nicht nur das aus Bächen und Flüssen natürlich zufließende Regenwasser genutzt wird, sondern bei denen auch die Möglichkeit vorgesehen ist, aus einem tiefer gelegenen Wasserbecken Wasser auf die maximale Höhe des Stausees zu pumpen. Diese Technik ist seit vielen Jahren im Einsatz. Sie ist aber auf wenige, für diesen Einsatz geologisch-topographisch geeignete Gegebenheiten begrenzt. Es gibt jedoch heute (2012) Konzepte für Hybridkraftwerke aus Windkraftanlagen, Photovoltaikanlagen und Pumpwasserspeicher, die grundsätzlich überall aufgebaut werden können, und die sich so auslegen lassen, dass sie unter den jeweiligen örtlichen Gegebenheiten eine vorgesehene Region autonom mit dem benötigten elektrischen Energiestrom versorgen können. Die Abb. 54 zeigt die Vision



Abb. 54 Vision eines Ringwallspeicher-Hybridkraftwerks (Quelle: www.poppware.de; $\widehat{\mathbb{R}}$ Dr. Matthias Popp, D-98632 Wursiedel)

eines derartigen Ringwall-Hybridkraftwerks als Computergraphik. Das Verhältnis der Anschlussleistungen der Windkraft- und der Photovoltaik-Anlagen ist so berechnet, dass unter den am Aufstellort vorliegenden Wetterbedingungen i.a. nur die innerhalb einiger Tage insgesamt angeforderte elektrische Energie als Gravitationsenergie vorgehalten werden muss. Als Höhenunterschied zwischen dem Ober- und dem Unterbecken genügen i.a. z.B. $200 \cdot m$. Die genaue Struktur der in der Abb. 54 wiedergegebenen Anlage entspricht primär der Vorstellung des Graphikers. Bei einer konkreten Umsetzung dieses Konzeptes wird der Planungs-Ingenieur insbesondere bei der Gestaltung des Unterbeckens auf die örtlichen Gegebenheiten eingehen und dieses harmonisch in die vorhandene Landschaft und Siedlungsstruktur einpassen. Insbesondere bei im verfügbaren Gelände bereits vorhandenen Höhenunterschieden sind auch deutlich kleinere Einheiten kommerziell wirtschaftlich realisierbar.

Eine technisch deutlich weniger aufwändige Lösung für einen Pufferspeicher für Gravitationsenergie wäre die Kombination z.B. einer jeden WKA mit einem Zwillings-Wasserspeicher, deren volumengleiche Kammern sich auf einem unterschiedlichen Höhenniveau der Differenz Δh befinden. Wir wollen den hierfür erforderlich technischen Aufwand abschätzen: Die maximale Speicherkapazität einer derartigen Speichereinheit wäre

$$\Delta E = V \cdot \Delta h$$

Damit dieser Speicher einen signifikanten Beitrag zum Ausgleich des ungleichmässig anfallenden elektrischen Energiestroms beitragen kann, muss er zumindest über einige Stunden die gesamte sog. Anschlussleistung der WKA aufnehmen können. Wie man leicht nachrechnen kann, würden die äußeren Abmessungen eines derartigen Speichers die der WKA bei weitem übersteigen. Interessanter ist die dezentrale Lösung dieser Aufgabe. Jeder Privathaushalt in Deutschland hat als zeitlichen Mittelwert einen Bedarf an elektrischem Energiestrom von der Größenordnung $1 \cdot kW$. Über eine Woche summiert ergibt das eine Energie von

$$\Delta E = 1 \cdot kW \cdot 168 \cdot h$$

(XXY: Bisherigen Text überprüfen und ggflls. hier fortsetzen)

Aus thermodynamischer Sicht ist die im Vergleich zur Gravitationsenergie nächst schlechtere Lösung die Speicherung der gewonnenen Energie als chemische Energie, z.B. auf dem Wege elektrolytischer Verfahren. Im einfachsten Fall ist dies die elektrolytische Zersetzung von Wasser durch die im Überschuss erzeugte elektrische Energie. Man erhält durch diesen Prozess die Gase Sauerstoff (O_2) und Wasserstoff (H_2) . Da Sauerstoff etwa 1/5 unserer Atmosphäre ausmacht, ist er überall auf der Erde in ausreichender Menge vorhanden. Um den Prozess der elektrolytischen Zersetzung von Wasser an einem beliebigen Ort und zu einer beliebig vorgebbaren Zeit umkehren zu können, genügt es daher, den Wasserstoff zu speichern, an den gewünschten Ort zu transportieren und dort zur gewünschten Zeit z.B. in einem Gasmotor zu verbrennen. Das ist das Konzept der sog. Wasserstoff-Technologie, die bereits seit mehreren Jahrzehnten von einigen Experten als **die** Schlüsseltechnologie gepriesen wird, die das Problem der sicheren Energieversorgung weltweit werde lösen können. Hierbei wird oft verschwiegen, dass diese Technologie, wenn sie denn betriebssicher und kostengünsig realisiert werden kann, nur das Problem der Energie**speicherung** lösen kann, nicht aber das ihrer Erzeugung. Da Wasserstoff hoch explosiv ist, habe ich b.a.w. meine Zweifel, ob gerade diese Technologie sich wird durchsetzen können. Auch aus meiner Sicht bietet es sich an, in der Kette der technisch möglichen chemischen Prozesse zumindest **einen** Schritt weiter zu gehen, z.B. zum Methan CH_4 . Dieses ist die Hauptkomponente des heute vertriebenen sog. *Erdgases*, einem Produkt mit bereits vorhandenem Vertriebsnetz incl. der Zwischenspeicherung in Gasspeichern, die umgangssprachlich meist als *Gasometer* bezeichnet werden. Seit Beginn des 20. Jahrhunderts baute man meistens oberirdische Gasometer mit einem Arbeitsdruck, der nur etwa 10 ... $50 \cdot mbar$ über dem Luftdruck lag. Ihr Speichervolumen beträgt etwa $1 \cdot 10^4 \dots 2 \cdot 10^5 \cdot m^3$ (s. Abb. 55). Moderne Gasspeicher sind meist unterirdisch



Abb. 55 Gasometer der Fa. Hösch in Dortmund, Phönix-West; (Quelle: diese Abb. basiert auf dem Bild IMG 8145-Gasometer aus der freien Enzyklopädie Wikipedia, es unterliegt der GNU-Lizenz Version 1.2; Urheber ist Mathias Bippe)

installiert und für einen Druck bis zu $220 \cdot bar$ ausgelegt.

Elektrische Energie sollte eigentlich nicht unmittelbar zur Bereitstellung von

Wärmeenergie eingesetzt werden, da dies einer Verschwendung von Exergie gleich kommt. Wenn dies an manchen Stellen dennoch zumindest mittelbar realisiert ist, z.B. in der Variante der Wärmpumpe als Einheit zur Gebäudeheizung (s. Unterabsatz S. 1097), dann können zumindest während der Heizperiode auch diese Einheiten ihren Beitrag zur sinnvollen Nutzung von überschüssigem elektrischen Energiestrom leisten. Sie können nämlich ihren Wärmespeicher entsprechend intelligent gesteuert einsetzen und einen elektrischen Energiestrom primär zu den Zeiten abrufen, in denen im Stromnetz überschüssige Energie vorhanden ist. Ein Wärmespeicher ist, wie bereits mehrfach betont, technisch besonders einfach realisierbar.

Eine analoge Nutzung ist auch mit den ebenfalls im Unterabsatz S. 1097 beschriebenen Blockheizkraftwerken möglich. Diese lassen sich in analoger Weise vorzugsweise dann zuschalten, wenn im Stromnetz zusätzliche elektrische Energie benötigt wird. Wenn dann während dieses Zeitraums die dabei erzeugte Wärme-Energie für die Gebäudeheizung gar nicht erforderlich ist, wird sie einem Wärme-Zwischenspeicher zugeführt.

Zum Abgleich von Erzeugung und Verbrauch an elektrischer Energie kann aber auch die Verbraucherseite einen wesentlichen Beitrag leisten, indem insbesondere kommerzielle Verbraucher mit einem hohen Bedarf an elektrischer Energie diesen Verbrauch nicht ständig oder gar nach ihren individuellen Gegebenheiten gesteuert abrufen sondern hierbei auf die Gegebenheiten der Erzeugung eingehen. Konkret könnten Industriezweige mit extrem hohen Bedarf an elektrischer Energie, z.B. Anlagen der elektrolytischen Chlor-Synthese, ihre Anlagen nur dann zuschalten, wenn gerade im Stromnetz ein Überangebot an elektrischer Energie vorhanden ist.

8.9 Tipps, Tricks und Spezialitäten (-)

(XXX: Der Kopftext des Kapitels *Tipps, Tricks und Spezialitäten* ist noch nicht verfügbar.)

8.9.1 Alltags-Probleme beim Umgang mit thermischen Begriffen (-)

Das differenzielle Empfinden von *heißer* oder *kälter* ist eine der gut ausgebildeten Sinnesempfindungen des Menschen. Wie man sich jedoch leicht klar machen kann, ist diese menschliche *Messgröße* für *heißer* oder *kälter* nicht mit der physikalisch definierten *Temperatur* identifizierbar: Ein Eisengeländer von z.B. $-5 \cdot {}^{\circ}C$ wird als wesentlich kälter empfunden als ein Geländer aus Holz von ebenfalls $-5 \cdot {}^{\circ}C$. Umgekehrt empfindet man bei $+50 \cdot {}^{\circ}C$ das Geländer aus Eisen als wesentlich heißer als das Holzgeländer. Unsere Sinnesempfindung spricht offenbar primär auf den **Wärmestrom** an, der bei der Berührung des Messobjektes z.B. mit der Fingerkuppe auf diese übertragen wird, und nicht auf die Temperatur dieses Objektes. Vielleicht ist das die Ursache dafür, dass selbst von naturwissenschaftlich Vorgebildeten immer wieder die Begriffe Temperatur und Wärme(-energie) bzw. Wärmestrom durcheinander gebracht werden. Ich zähle hierzu auch die seit einiger Zeit praktizierte Vorgehensweise der Meteorologen, bei ihren Wettervorhersagen insbesondere im Winter zusätzlich zur gemessenen realen Lufttemperatur auch die *gefühlte Temperatur* anzugeben, die sie aus der Lufttemperatur und der Windgeschwindigkeit abschätzen. Diese Vorgehensweise mag den unvoreingenommenen Laien zufrieden stellen, nimmt ihm aber endgültig die Chance, die Begriffe Temperatur und Wärmestrom auseinander halten zu können. Ein für den physikalischen Laien gedachtes, leicht verständliches und einfach vermittelbares Rezept zum sicheren Umgang mit wärmetechnischen Fragestellungen werde ich im Abschnitt 8.9.2 darlegen.

In der realen Welt sind Wärmeströme nahezu immer Austauschprozesse zwischen mehr als zwei Partnern, und meist resultieren sie auch aus mehreren unterschiedlichen Primärprozessen. Z.B. erfolgt der Wärmeaustausch des menschlichen Körpers im heimischen Wohnzimmer durch Konvektion infolge des an ihm aufsteigenden Luftstroms, durch die eingeatmete und danach erwärmt wieder ausgeatmete Luft, durch Strahlungsemission des eigenen Körpers sowie durch Absorption der von den Wänden und Gegenständen im Zimmer emittierten Strahlung.

Es ist nicht immer leicht zu durchschauen, welche Wärmströme in einer konkret betrachteten Situation relevant sind und welche vernachlässigt werden dürfen. Oft werden gerade die durch Strahlung bedingten Effekte vorschnell und zu Unrecht außer Acht gelassen, was zu ziemlichen Verwirrungen führen kann. Ich denke hierbei z.B. an die immer wieder mutig in unseren Breitengraden *in der Sonne* durchgeführte Temperaturmessung, also die Verwendung des Zahlenwertes, den ein Thermometer anzeigt, das der direkten Sonneneinstrahlung ausgesetzt ist. Ich habe schon unzählige Male erlebt, dass in einer Gesellschaft ein physikalisch vorgebildeter Gesprächspartner versucht hat - meist ohne großen Erfolg - , einem anderen Gesprächsteilnehmer zu erklären, warum man in der Sonne keine Temperaturen messen darf. Wenn Sie, lieber Leser, sich dennoch einmal auf dieses Abenteuer einlassen sollten, schlage ich Ihnen folgende Argumentationskette vor:

Jedes Temperatur-Messgerät zeigt primär die Temperatur seines temperaturempfindlichen Teils, seines Messfühlers an. Die Messung einer Temperatur besteht daher immer darin, dass das Messinstrument, das Thermometer, in einen engen thermischen Kontakt mit dem Messobjekt gebracht wird. Nur wenn dieser Kontakt eng genug ist, zeigt das Thermometer den gewünschten Wert an, nämlich den des Messobjektes. Will man nun die Temperatur z.B. der Luft messen, die sich oberhalb der gerade von der Sonne beschienenen Terrasse befindet, so muss man das Thermometer in engen Kontakt mit dieser Luft bringen, jeden weiteren Wärmestrom zum oder vom Thermometer unterbinden, und im übrigen die thermischen Verhältnisse auf der Terrasse möglichst wenig stören. Insbesondere muss man daher auch den direkten Strahlungskontakt des Thermometers mit der Sonne unterbinden. Sonst findet nämlich neben dem Wärmeaustausch zwischen Thermometer und umgebender Luft durch Konvektion und Wärmeleitung auch ein signifikanter Wärmeaustausch zwischen dem Thermometer und der Sonne über Strahlung statt. Im Ergebnis zeigt das Thermometer einen entsprechend diesen verschiedenen Beiträgen gewichteten Mittelwert aus der Lufttemperatur (z.B. $28 \cdot {}^{\circ}C$) und der Strahlungstemperatur der Sonne (ca. $6000 \cdot {}^{\circ}C$)

an. Messwerte von $50 \cdot {}^{\circ}C$ und mehr sind dann keine Seltenheit mehr. Man kann und darf also durchaus die Temperatur einer gerade der direkten Sonneneinstrahlung ausgesetzten Luftschicht messen, man muss jedoch dabei darauf achten, dass das Thermometer selbst **nicht direkt** der Sonnenseinstrahlung ausgesetzt ist.

Zur Veranschaulichung dieser generellen Situation betrachten wir noch den gelegentlich als *Strahlungsfrost* bezeichneten Effekt: Bei klaren, kühlen und windlosen Nächten kann z.B. die Windschutzscheibe eines im Freien geparkten Autos am Morgen vereist sein, obwohl die Umgebungstemperatur während der Nacht gar nicht unter $0 \cdot {}^{\circ}C$ gesunken war. Auch in diesem Fall steht das betrachtete Objekt, die Autoscheibe, nicht nur über den Mechanismus der Konvektion in thermischem Kontakt mit der Umgebungsluft, sondern zusätzlich in Strahlungskontakt mit dem Nachthimmel, genauer mit derjenigen Schicht der Atmosphäre, innerhalb der die von der Autoscheibe emittierte IR-Strahlung überwiegend absorbiert wird. Im Ergebnis sind bei trockener Luft, Windstille und wolkenlosen Nächten Temperaturunterschiede von mehreren K durchaus normal. und können so zu dem eingangs geschilderten Effekt der vereisten Autoscheibe führen. Die konkrete Berechnung dieses Strahlungsfrost-Effektes ist Gegenstand der Aufgabe 8.

Noch deutlicher lässt sich dieser Effekt der Strahlungskopplung an die obere Atmosphäre an modernen Solar-Kollektoren zur Warmwasser-Erzeugung beobachten. In klaren Nächten zeigen diese regelmäßig eine Temperatur am Kollektor an, die deutlich unterhalb der aktuellen Lufttemperatur liegt. Ein Temperatur differenz von $10 \cdot K$ ist keinesfalls außergewöhnlich.

(XXX: Der weitere, an dieser Stelle noch fehlende Text ist noch nicht verfügbar.)

8.9.2 Die Analogie von Wärmestrom und elektrischem Strom (-/-)

In diesem Abschnitt beschreibe ich ein Konzept, mit dessen Hilfe man meiner Erfahrung nach die Behandlung wärmetechnischer Fragestellungen und deren Ergebnisse insbesondere dem physikalischen Laien in einer Weise erläutern kann, dass er danach auch bereit ist, diese Ergebnisse als offensichtlich korrekt zu akzeptieren. Dieses Konzept basiert auf der Erfahrung, dass viele Menschen sich eher noch in der Elektrotechnik ein bischen auskennen als in der Theorie der Wärmeströme. Wir geben daher als Basis unserer weiteren Diskussion folgende Entsprechungen zwischen elektrischen und wärmetechnischen Größen an:

elektrischer Strom J	$\stackrel{\longleftarrow}{\longrightarrow}$	$\frac{dQ}{dt}$ Wärmestrom	(8.702)
elektrische Spannung U	$\stackrel{\longleftarrow}{\longrightarrow}$	T Temperatur	(8.703)
elektrischer Widerstand R	$\stackrel{\longleftarrow}{\longrightarrow}$	R_{th} Wärmewiderstand	(8.704)
spezifische (elektr.) Leitfähigkei t σ	$\stackrel{\longleftarrow}{\longleftrightarrow}$	λ Wärmeleitzahl	(8.705)
elektrische Kapazität C	$\stackrel{\longleftarrow}{\longrightarrow}$	C_{th} Wärmekapazität	(8.706)

Diese Entsprechungen werde ich nicht *beweisen*, sondern ihre Berechtigung durch den bei ihrer Verwendung erzielbaren Erfolg als gegeben ansehen. Mit diesen Entsprechungen wird z.B. das Grundgesetz der Wärmleitung (Gl. 8.281) zum Ohmschen Gesetz der Elektrotechnik.

Als Anwendungsbeispiel für diese Vorgehensweise möchte ich erneut den Treibhauseffekt diskutieren (s. Abschnitt 8.7.1). Ein Ersatzschaltbild für das elektrotechnische Analogon dieses Systems zeigt die Abb. XXX (XXX: Diese Abb. ist noch nicht verfügbar.) Der Einfachheit halber habe ich zunächst alle sekundären, das Verständnis erschwerenden Effekte vernachlässigt: die partielle direkte Reflexion der Energieeinstrahlung, die Speicherwirkung des Erdbodens etc. . Dann haben die beiden Ströme J_{Einstr} und J_{Abstr} denselben Wert,

$$J_{\rm Einstr} = J_{\rm Abstr} \tag{8.707}$$

Der Strom J_{Abstr} muss aber zunächst durch den Widerstand R fließen, bevor er abgestrahlt werden kann. Hierbei entsteht der Spannungsabfall (Ohmsches Gesetz)

$$(T_{\rm Erdb.} - T_{\rm Abstr.}) = J_{\rm Abstr} \cdot R \tag{8.708}$$

Dieses extrem vereinfachte Schaltbild kann nun schrittweise um die weiteren Elemente ergänzt werden.

(XXX: Der weitere Text des Abschnitts Die Analogie von Wärmestrom und elektrischem Strom ist noch nicht verfügbar.)

8.9.3 Einige energietechnische Vorurteile (-)

Die Konzepte der sog. *alternativen* Energieversorgung (Photovoltaik, Windenergie, Biogas-Erzeugung etc.) wurden lange Zeit als träumerische Spielwiesen weltfremder Idealisten diffamiert. Und obwohl diese Techniken längst zum Betätigungsfeld einer schlagkräftigen und umsatzstarken Industrie geworden sind, halten sich dennoch weiterhin manche Vorurteile, die die Leistungskraft dieser Techniken bestreiten oder zumindest klein reden. Ich werde in diesem Abschnitt einige dieser Vorurteile nennen und zeigen, dass sie mit einigen wenigen Abschätzungen auf Basis unstrittiger Zahlenwerte widerlegt werden können, und dass hierfür nicht einmal ein umfangreiches Expertenwissen erforderlich ist, sondern dass wieder einmal das z.B. in diesem Buch vermittelte Wissen vollkommen ausreicht. Ich beginne mit einem durchgängig zu lesenden Vorurteil gegenüber der Solar-Photovoltaik.

Geographische Grenzen für die Einsetzbarkeit der Photovoltaik (-)

Die Einsetzbarkeit der Solar-Photovoltaik wird ganz überwiegend wie folgt beurteilt: Wegen der ungünstigen geografischen Bedingungen sind Solar-Photovoltaik-Elemente zumindest in Mittel- und Nordeuropa für eine wirtschaftliche Stromerzeugung zur Einspeisung in das allgemeine Stromnetz ungeeignet. Ich werde meine Argumentation **nicht** auf die von der Solar-Photovoltaik-Industrie publizierten Daten stützen, um dem Einwand entgegen zu wirken, diese könnten zu stark in deren Interesse schön gefärbt sein. Zur Vereinfachung der Rechnung betrachten wir Photovoltaik-Elemente, die horizontal montiert sind, eine Position, die den Einsatz an Orten höherer Breitengrade deutlich **benachteiligt**! In dieser Position ist die bei klarem Himmel im Jahresmittel auf die Flächeneinheit eines Elementes auftreffende Strahlung proportional zu dem Jahresmittelwert des Sonnenstands ψ (s. Abschnitt 3.5.2),

$$\langle \sin \psi \rangle_d = \frac{1}{2 \cdot \pi} \cdot \int \sin \psi(\tau) \cdot d\tau \; ; \; \psi(\tau) > 0$$
 (8.709)

$$\langle \sin \psi \rangle_y = \frac{1}{366} \cdot \sum_{d=1}^{365} \langle \sin \psi \rangle_d$$
 (8.710)

Um diesen Jahresmittelwert für einen bestimmten Breitengrad zu berechnen, müssen wir lediglich die Gl. 3.1033 in die obigen Gl.-en einsetzen und die Integrationen bzw. Summationen ausführen. Die Abb. XXX (XXX: diese Abb. ist noch nicht verfügbar) zeigt das auf diese Weise erzielte Ergebnis. Wie erwartet nimmt dieser Mittelwert mit dem Breitengrad ab. Bis zum Wert $\beta = 60^{\circ}$ bleibt dieser Wert jedoch über 50% des Maximalwertes. Der allein durch die geometrischen Bedingungen des Sonnenstandes bedingte Nachteil höherer Breitengrade macht also bis zu einem Breitengrad von 60° (also z.B. in Oslo!) lediglich einen Faktor 2 in der abgegebenen mittleren elektrischen Leistung aus, wobei sich dieser Wert durch eine **konstante** (!), lediglich breitengradspezifisch optimierte Neigung des Photovoltaik-Elementes relativ zur Horizontalen sogar noch deutlich verbessern lässt. Und ein Unterschied um den Faktor < 2 in der Ausbeute reicht i.a. nicht aus, um einer Technologie den Marktzugang vollständig zu verwehren.

Es ist also nicht die geographische Breite diejenige Größe, die primär darüber entscheidet, ob ein Standort auf der Erde für die Stromerzeugung durch Photovoltaik-Elemente, oder allgemein für die direkte Nutzung der bodennahen Sonneneinstrahlung zur Energieerzeugung, geeignet ist oder nicht. Wichtiger ist die durch das mittlere lokale Wetter vorgegebene **mittlere Anzahl von Sonnenscheinstunden pro Jahr**. Eine in diesem Sinne bevorzugte Region in Europa ist z.B. Kreta mit etwa 2400 · h Sonnenschein pro Jahr. In Deutschland sind die norddeutschen Küstenregionen (!) und gewisse Teile Süddeutschlands bevorzugt mit etwa 1900 · $\frac{h}{y}$. Wir sehen erneut, dass auch bzgl. dieser Kenngröße Deutschland nicht derart gravierend benachteiligt ist. Zum generellen Vergleich sei angemerkt, dass in einer der sonnenreichsten Gegenden der Erde, der östlichen Sahara, dieser Richtwert etwa 4300 · $\frac{h}{y}$ beträgt.

Es ist daher auch konsequent, dass als primäre Begründung des sog. Sahara-Projektes (s. [49]) nicht etwa die Energieerzeugung als solches angeführt wird, sondern die Möglichkeit, bereits am Ort der Energie-Erzeugung eine Energie-Zwischenspeicherung zu ergänzen, die während eines gesamten Tag/Nacht-Zyklus einen konstanten Energiestrom gewährleistet. Damit stünde dann ein aus regenerativen Quellen gespeister Energiestrom-Lieferant zur Verfügung, der seinen Beitrag zur **Grundlastversorgung** Europas leisten kann.

Die ROE-Zeit von Windkraftanlagen (-)

Ein weiteres oft zu hörendes Vorurteil lautet:

Windkraftanlagen können auch auf Dauer nur durch massive Subventionen existieren. Denn sie benötigen zu ihrer Herstellung mehr Energie, als sie im Laufe ihrer Lebensdauer erzeugen.

Die Hersteller von Windkraftanlagen sprechen dagegen von ROE- Zeiten (return of energie) in der Größenordnung von 4 bis 7 Monaten. Legen wir eine Mindestlaufzeit dieser Anlagen von $20 \cdot y$ zu Grunde, dann unterscheiden sich diese beiden Aussagen um nahezu 2 Größenordnungen. Es fragt sich, wie man zu derart weit auseinander liegenden Abschätzungen kommen kann.

Wir versuchen es daher mit einer extrem vereinfachten Sichtweise. Wir gehen von dem aktuellen Verkaufspreis einer modernen WKA aus,

Nennleistung
$$J_0 = 1, 5 \cdot MW$$
; Preis $VP = 1, 3 \cdot 10^6 \cdot Euro$ (8.711)

und interpretieren den gesamten Verkaufspreis (abzüglich einer Verdienstspanne von 10%) als durch den Energieaufwand bedingt. Diese Annahme ist mit Sicherheit völlig überzogen, sie zieht aber die darauf aufbauende Abschätzung in eine uns wohl bekannte Richtung. Bei einem Industriellen Strompreis von $0, 18 \cdot \frac{Euro}{kWh}$ resultiert daraus ein Energieaufwand von

$$E = 1, 3 \cdot 10^{6} \cdot Euro \cdot \frac{1 \cdot kWh}{0, 18 \cdot Euro} = 7, 2 \cdot 10^{3} \cdot MWh$$
(8.712)

Eine WKA mit der o.a. Nennleistung erzeugt (gem. bereits vorliegender Erfahrungen) an einem typischen Aufstellort z.B. in Friesland etwa

$$J = 0,173 \cdot 1,5 \cdot MW \tag{8.713}$$

Daraus resultiert eine ROE-Zeit von

$$ROE = 3, 2 \cdot y \tag{8.714}$$

Selbst bei dieser extrem **zu ungunsten** der WKA angelegten Abschätzung resultiert also eine ROE-Zeit, die deutlich näher an den Angaben der WKA-Hersteller liegt als an der Behauptung der WKA-Skeptiker. Wir haben daher allen Grund anzunehmen, dass eher die Hersteller-Angabe für die ROE-Zeit korrekt ist.

Aus meiner Sicht ist diese Abschätzung ein besonders überzeugendes Beispiel dafür, dass man oft in der Lage ist, in den Raum gestellte verbale Behauptungen durch sehr einfache, aber gerade dadurch unangreifbare **quantitative** Abschätzungen zu widerlegen.

In einer 2014 erschienenen Publikation ([61]) präsentieren Wissenschaftler der Oregon State University (USA) das Ergebnis einer Studie, die genau diese Berechnung zum Ziel hatte: Welche Zeit benötigt eine typische WKA in einem typischen Betrieb, um die Energie zu erzeugen, die zu ihrer Fertigung, Montage und für ihre Wartung während der als typisch angesehenen Laufzeit von 20 Jahren aufgewendet wurde? Ihre Antwort lautet:

$$t(\text{ROE}) = 5 \dots 7 \text{ Monate}$$
 (8.715)

Bio-Treibstoff (-)

Zum Abschluss dieses Abschnitts diskutiere ich ein Vorurteil, das in die entgegen gesetzte Richtung weist, durch das also eine alternative Technik der Energieversorgung eher zu positiv eingeschätzt wird. Ich meine damit die Erzeugung von Treibstoff für Kraftfahrzeuge durch Aufarbeitung von agrarwirtschaftlich erzeugten Rohstoffen, aktuell insbesondere Raps- oder Mais-Ol. Diese durch die Politik, insbesondere durch die EU-Kommission und die Regierung der USA aktuell (Stand 2008) stark geförderte Konzeption hat zumindest langfristig wenig Chancen, ohne Subventionen wirtschaftlich überlebensfähig zu werden. Zur quantitativen Stützung dieser Behauptung beschränke ich mich darauf, auf das Ergebnis der Aufgabe 2 hinzuweisen. Es besagt, dass die pflanzliche Energiegewinnung selbst in unseren Breitengraden einen Flächenbedarf aufweist, der etwa um den Faktor 20 höher ist als der der Silizium-Photovoltaik. Nun darf für eine langfristige Chancenabwägung keinesfalls nur der Flächenbedarf betrachtet werden (nur weil er nun einmal besonders leicht zu berechnen ist). Mindestens von gleicher Bedeutung sind die Energieausbeute, also das Verhältnis von erzielter Energie in Form von Kraftfahrzeug-Treibstoff und bei der landwirtschaftlichen Produktion aufgewendeter Energie (im Sinne von Aufwendungen für den laufenden Betrieb) und die ROE-Zeit. Wenn wir an dieser Stelle der Einfachheit halber bei dem Vergleich von Bio-Treibstoff-Herstellung und Photovoltaik verbleiben, so fällt offensichtlich auch der Vergleich der Energieausbeute extrem zu Gunsten der Photovoltaik aus. Denn deren Energieverbrauch für den laufenden Betrieb ist nahezu vernachlässigbar. Als deren Nachteil verbleibt also die ROE-Zeit. Dies ist aber primär ein Finanzierungsproblem und erst in 2. Hinsicht (über die Zinskosten) auch ein wirtschaftlicher Nachteil.

Bereits diese sehr einfachen Überlegungen zeigen meiner Einschätzung nach, dass die Bereitstellung von landschaftlich nutzbaren Flächen zur **ausschließlichen** Herstellung von Rohstoffen für die Bio-Treibstoff-Erzeugung eine wirtschaftlich mehr als fragwürdige Konzeption ist.

Diese Vorbehalte gelten jedoch **nicht** für das Konzept, Bio-Abfälle, die aus anderen volkswirtschaftlichen oder betriebswirtschaftlichen Gründen ohnehin anfallen, also z.B.

- landwirtschaftliche Abfälle (insbesondere Gülle !),
- Holzabfälle der Forstwirtschaft und der Holz-Industrie etc.,
- Bio-Abfälle aus privaten Küchen und Restaurations-Betrieben,
- private und öffentliche Gartenabfälle

durch geeignete Methoden aufzubereiten und zur Herstellung gasförmiger oder flüssiger Energieträger zu verarbeiten.

Das aktuell insbesondere von den Parteien der Grünen und von privaten Umwelt-Initiativen (aus anderen Gründen) favorisierte Konzept der *Hausmüll-Kompostierung* ist aus dieser Sicht eine **massive Verschwendung** von leicht (nämlich durch Erzeugung von Bio-Treibstoff) nutzbaren Energie-Ressourcen. Überdies handelt es sich bei dieser Art von *Düngemittel-Produktion* de facto um eine weitgehend unkontrollierte Verbrennung von Hausmüll **ohne** jede Abgas-Aufbereitung.

8.9.4 Meerwasser-Entsalzung (-/-)

(XXX: Der Text des Abschnitts Meerwasser-Entsalzung ist noch nicht verfügbar.)

8.9.5 Das Klima im Grand Canyon und der Treibhaushauseffekt (*)

Der faszinierende Blick von einem der beiden mehr als $2000 \cdot m$ über dem Meeresniveau liegenden *Bruchkanten* (engl. *rim*) auf das grandiose Panorama des Grand Canyon im Westen der USA (s. Abb. 56) überzeugt jeden seiner Besucher in der Einschätzung, vor sich wirklich eines der auch in seiner Ausdehnung großartigsten Naturwunder der Erde zu haben.

Der insgesamt $433 \cdot km$ lange Grand Canyon ist im Mittel $16 \cdot km$ breit. An seiner am häufigsten von Touristen besuchten Stelle befindet sich auf dem Boden des Canyons die als Unterkunft für Wanderer dienende sog. *Phantom-Ranch*. In allen offiziellen und kommerziellen Touristen-Informationen wird auf die während des ganzen Jahres vorherrschenden extremen Temperatur-Unterschiede zwischen den beiden Rim-Plateaus und der Canyon-Sohle und die daraus resultierenden Gefahren für die Wanderer hingewiesen. Nach dem Studium dieser Texte ist man geneigt anzunehmen, dass es sich hierbei um eine Besonderheit des Grand Canyons handelt. Ich werde dagegen im nachfolgenden Text erläutern, dass auch im Grand Canyon nur ein Höhenprofil T(z) vorliegt, das mit denen an anderen Stellen der Erde weitgehend vergleichbar ist.

Als quantitative Orientierung betrachten wir die im zeitlichen Mittel an dieser Stelle des Grand Canyons auftretenden Temperatur-Unterschiede. In der nachfolgenden Tabelle sind die mittlere Tages-Höchsttemperatur des kältesten und des wärmsten Monats zusammen mit dem Höhenniveau (über Normalnull) für die 3 genannten Messstellen zusammengestellt sowie der aus diesen Daten berechnete mittlere Temperaturgradient:



Abb. 56 Blick in den Grand Canyon / Arizona (USA) (Aufnahme des Autors aus dem Jahr 1994)

	Höhe	T(Winter)	$-\frac{\Delta T}{\Delta h}$	T(Sommer)	$-\frac{\Delta T}{\Delta h}$
PhRanch	$720 \cdot m$	$3 \cdot {}^{\circ}C$		$40 \cdot {}^{\circ}C$	
South Rim	$2100\cdot m$	$-7 \cdot {}^{\circ}C$	$7, 2 \cdot \frac{\circ C}{km}$	$29 \cdot {}^{\circ}C$	$8, 0 \cdot \frac{\circ C}{km}$
North Rim	$2400\cdot m$	$-9 \cdot {}^{\circ}C$	$7, 1 \cdot \frac{\delta C}{km}$	$25 \cdot {}^{\circ}C$	$8,9\cdot \frac{\delta C}{km}$

Die auf diese Weise abgeschätzen Werte des mittleren Temperaturgradienten liegen alle relativ nahe bei einander. Im Winter ist der Gradient etwas niedriger als im Sommer. Alle Werte liegen nur leicht über dem globalen Mittelwert für den Temperaturgradienten der unteren Atmosphäre (s. Abschnitt 8.7.3 und insbesondere Gl. 8.560) von

$$-\frac{dT}{dz} = 6, 5 \cdot \frac{K}{km} \tag{8.716}$$

Wir schließen hieraus, dass die für den **vertikalen** Wärmewiderstand der Atmosphäre relevanten Prozesse im Grand Canyon annähernd dieselben geblieben sind wie im übrigen Teil der Erdoberfläche, obwohl die für den lateralen Wärmetransport typischen Strukturen von Hoch- und Tiefdruckgebieten (s. Absatz Lokale Hochdruck- und Tiefdruck-Gebiete ab s. 999) sich im Grand Canyon wegen seiner hierfür zu geringen Breite nicht ausbilden können. Offenbar bilden sich an deren Stelle Grand-Canyonspezifische lokale Luftströmungsstrukturen mit insgesamt ähnlichen Wärmetransport-
Eigenschaften, so dass schließlich ein Temperatur-Hohenprofil resultiert, das dem an anderen Stellen auf der Erde weitgehend entspricht. Diese Erkenntnis unterstreicht die bereits im Absatz *Das lokale Klimamodell mit Wärmespeicher* (ab S. 968) gewonnene Erkenntnis, dass die in der Erdatmosphäre vorhandenen vertikalen Wärmeströme dem Betrage nach deutlich stärker sind als die lateralen Wärmeströme.

Um also jemandem die Relevanz des sog. Treibhauseffektes für die Temperaturverteilung auf der Erde nahe zu bringen, kann man daher als Ergänzung zu der am Anfang des Abschnitts 8.7.1 gestellten Frage

Warum ist es auf den Gipfeln der Gebirge kälter als in den Tälern?

genau so gut die Frage stellen

. Warum ist es am Boden des Grand Canyon so viel heißer als an seinen Bruchkanten?

8.9.6 Das Klima im Wald (-)

Für jeden von uns ist es eine durch eigene Erfahrung als selbstverständlich empfundene Tatsache, dass an einem heißen Sommertag die Luft in einem dichten Waldgebiet deutlich kühler ist als z.B. auf einem großen Wiesengelände. Aber warum ist das eigentlich so? Die Intensität der Sonneneinstrahlung ist in beiden Fällen dieselbe. Offenbar sehen wir uns, wie schon mehrfach in diesem Lehrbuch, erneut mit einer Frage konfrontiert, die zunächst trivial klingt, sich bei näherem Nachdenken aber als absolut nicht trivial herausstellt.

Im Absatz S. 955 haben wir die Energieströme genannt, deren Bilanzierung die Temperatur der Erdoberfläche ergibt. Diese Überlegungen müssen in 1. Näherung auch für ein Waldgebiet gelten. Der wesentliche Unterschied besteht jedoch darin, dass die für diese Energiestrombilanz geltende Oberfläche nicht mehr der Erdboden ist, sondern die durch die Baumkronen gebildete Blätterschicht. Es ist nun diese Schicht; die die Sonnenstrahlung absorbiert, und diese Schicht emittiert entsprechend ihrer Temperatur einen annähernd identischen Energiestrom in Form von Infrarotstrahlung. Auf die zusätzlichen Mechanismen, die den energetischen Feinabgleich herstellen, komme ich noch zurück. Andererseits ist in jedem Fall sicher, dass sich die Blätter der Bäume im Normalfall nicht auf Temperaturen deutlich über $40^{\circ}C$ erhitzen, weil sie sonst irreparabel geschädigt würden.

Wenn nun aber die durch die Baumkronen gebildete Blätterschicht eine gewisse Temperatur $T_{Bk} < 40^{\circ}C$ hat, stellt sich am Erdboden eine Temperatur ein, die aus dem Wärmestrom von dieser Blätterschicht zu der als Wärmereservoir fungierenden bodennahen Erdschicht resultiert. Diese Erdschicht hat eine von den Jahreszeiten nahezu unabhängige Temperatur der Größenordnung $T_{Bd} \approx 10^{\circ}C$. Die bodennahe Lufttemperatur T_{Wald} ergibt sich dann zu

$$T_{Wald} = T_{Bd} + (T_{Bk} - T_{Bd}) \cdot \frac{R_{Bd}}{R_{Bd} + R_{Luftschicht}}$$
(8.717)

Die Wärmeleitfähigkeit (pro Flächeneinheit) λ_{Bd} der oberflächennahen, i.a. feuchten Erdschicht können wir aus Zahlenangaben in geeigneten Tabellenwerken (z.B. [1] aus Heft 15) abschätzen:

$$\lambda \sim 1 \cdot \frac{W}{m^2 \cdot K} \tag{8.718}$$

Die Wärmeleitfähigkeit der zwischen dem Erdboden und der Baumkronenschicht liegenden Luftschicht ist deutlich schwieriger zu ermitteln. Der Wärmeübergangskoeffizient zwischen stehender Luft und Boden oder Decke eines Raumes beträgt

$$\alpha = 5, 8 \cdot \frac{W}{m^2 \cdot K} \tag{8.719}$$

Wenn wir nun der Einfachheit halber annehmen, dass die Luft zwischen dem Erdboden und der Blätterschicht derart stark verwirbelt ist, dass der verbleibende Wärmewidertsand vernachlässigt werden darf, dann erhalten wir für den Wärmeübertagungskoeffizienten des gesamten Systems

$$\alpha_{eff} \sim 3 \cdot \frac{W}{m^2 \cdot K} \tag{8.720}$$

Wenn wir diesen Wert verwenden, erhalten wir die Beziehung

$$T_{Wald} = T_{Bd} + (T_{Bk} - T_{Bd}) \cdot \frac{R_{Bd}}{R_{Bd} + R_{\text{Luftschicht}}}$$

(XXX: Der die weiteren konkreten Berechnungen erläuternde Text ist noch nicht verfügbar.)

Es bleibt noch zu klären, auf welche Weise die Bäume in der Lage sind, die Bedingung

$$T_{Bk} < 40^{\circ}C$$
 (8.721)

sicher zu stellen. Hierzu blicken wir auf den durchschnittlichen Wasserbedarf z.B. eines Buchenwaldes von

$$J_{\text{Wasser}} = 3.8 \cdot \frac{dm^3 \text{-Wasser}}{d \cdot m^2} \tag{8.722}$$

einerseits und den durchschnittlichen, über 1 Jahr gemittelten Stoffumsatz der Photosynthese eines derartigen Buchenwaldes,

$$\frac{M_{\text{Biomasse}}}{A} \approx \frac{12 \cdot t}{y \cdot ha} = 1, 2 \cdot \frac{kg}{y \cdot m^2} \tag{8.723}$$

andererseits, insbesondere den hierfür erforderlichen Wasserbedarf (s. hierzu auch Absatz S. 1661),

$$\frac{M_{\text{Wasser}}}{A} = 1, 2 \cdot \frac{108}{180} \cdot \frac{kg}{y \cdot m^2} = 0, 72 \cdot \frac{kg}{y \cdot m^2}$$
(8.724)

Die während eines ganzen Jahres für die Photosynthese benötigte Wassermenge erreicht also noch nicht einmal den täglichen Gesamtbedarf des Waldes an Wasser. Wir dürfen daher annehmen, dass dieses Wasser ganz überwiegend zur Temperaturregulierung der Blätter benötigt wird und berechnen demzufolge den bei der Verdunstung dieses Wasserstroms resultierenden Wärmestrom:

$$J_Q = J_{H_2O} \cdot m_{H_2O} \cdot \Delta e_{ev}$$

= $38 \cdot \frac{m^3}{d \cdot ha} \cdot \frac{1 \cdot d}{24 \cdot 3, 6 \cdot 10^3 \cdot s} \cdot \frac{1 \cdot ha}{10^4 \cdot m^2} \cdot \frac{1 \cdot kg}{10^{-3} \cdot m^3} \cdot 2, 26 \cdot 10^3 \cdot \frac{kJ}{kg}$
= $\frac{38 \cdot 2, 26}{24} \cdot 10^{-1} \cdot \frac{kW}{m^2} = 0, 2 \cdot \frac{kW}{m^2}$ (8.725)

Diesen Wert vergleichen wir mit dem bei senkrechten Einfall der Sonne maximal auftretenden Strahlungsstrom (der sog. Solarkonstanten) von

$$J_{\text{Sonne, max}} = 1, 4 \cdot \frac{kW}{m^2} \tag{8.726}$$

und bedenken, dass der o.a. Wasserbedarf einer Buche der über ein Jahr gemittelte Zahlenwert ist. Die Kühlung der Blätter ist aber primär im jeweiligen Sommer (etwa 1/3 des Jahres) und während der täglichen Mittagszeit (etwa 1/3 des Tages) erforderlich. Während dieser Zeit steht also etwa das 10-fache des durchschnittlichen Wasserstroms zur Verfügung. Dessen Verdunstung kann demnach ohne weiteres den gesamten einfallenden solaren Strahlungsstrom aufnehmen.

8.9.7 Chancen e. positiven anthropogenen Klima-Beeinflussung (-)

(XXX: Der Text des Absatzes *Chancen e. positiven anthropogenen Klima-Beeinflussung* ist noch nicht verfügbar. In ihm werden auch die nachfolgenden Abb.-en und Textpassagen aufgehen:)

Die thermodynamischen Grundlagen der Energieversorgung (und damit auch die der Energieeinsparung) haben wir bereits im Absatz S. 1084 behandelt. In dem nun folgenden Absatz will ich diskutieren, ob und ggflls. in wieweit die Hoffnung berechtigt ist, dass die Menschheit durch die Entwicklung und den Einsatz geeigneter technischer Massnahmen noch in der Lage ist, das Weltklima in einer Weise zu beeinflussen, dass die offensichtlich bereits angelaufenen Klimaveränderungen in ihrem weiteren Verlauf zumindest deutlich verlangsamt werden können.

Ein positives Beispiel einer lokalen politischen Entscheidung, die Reduzierung des CO_2 -Ausstoßes mittelfristig auch wirklich umzusetzen, ist das von der Stadt Kopenhagen formulierte Ziel, bis zum Jahr 2025 eine CO_2 -neutrale Gesamtbilanz ausweisen zu können. Sicherlich nicht zuletzt wegen des zur Erreichung dieses Ziel beschlossenen Paketes von Maßnahmen erhielt Kopenhagen die Auszeichnung European Green Capital 2014.

Unumstritten ist auch die Einsicht, dass konkrete Gesamtkonzepte zur Minimierung des CO_2 -Ausstoßes nicht global sondern immer nur regional entwickelt



Abb. 57 Luftaufnahme des Standzentrums von Kopenhagen durch den Satelliten SPOT-5 v. 21.04.2011 (Copyright: Airbus Defence and Space) werden können. Dabei müssen nicht nur die jeweiligen klimatischen Gegebenheiten berücksichtigt werden, sondern genau aucg die jeweilige aktuell vorliegende Gesellschaftsstruktur (Grad der Industrialisierung, historisch gewachsene Gewohnheiten der Ernährung, der Reisetätigkeit etc.). In den meist dicht besiedelten Regionen mittlerer bis höherer Breitengrade (Europa, Nord-Asien, Nord-Amerika) verschlingt die Gebäudeheizung einen gewichtigen Anteil der pro Jahr insgesamt umgesetzten Energie. In Deutschland betrug dieser Anteil im Jahr 2008 ca. $65 \cdot \%$.

(XXX: hier Fortsetzung Text Unterschiede mit/ohne Heizung)



* vorläufig, ** regenerativer Anteil; Quelle: AG Energiebilanzen, Stand: Dezember 2014 (PDF: 278 KB)

Abb. 58 Stromerzeugung in Deutschland 2014(Quelle: BMWE)

Hiernach liegt der Beitrag der erneuerbaren Energiequellen bereits deutlich über dem Beitrag aus der Kernenergie. Zu ersterem tragen etwa zu gleichen Teilen die Windkraft, die Biomasse und die Photovoltaik bei.

Alle diese anvisierten und erläuterten Maßnahmen und Veränderungen haben insbesondere 2 Eigenschaften gemeinsam:

- 1. Die neuen Techniken der Energieerzeugung, die den Einsatz von sog. Primär-Energie weitgehend vermeiden, bedingen einen erhöhten Einsatz an Kapital und Personal für Fertigung, Wartung und Instandhaltung.
- 2. Sowohl die technischen Gegebenheiten der Energieerzeugung als auch die Anforderungen der Energieabnehmer sind regional stark unterschiedlich.

Die erstgenannte Eigenschaft bewirkt, dass ohne weitere Effekte (oder Einflussnahmen) jeder Umstieg von der bisherigen Technik der Energieerzeugung auf Basis fossiler Brernnstoffe zu neuen, resourcenschonenden Techniken nicht unbedingt verhindert, aber mit Sicherheit stark verzögert wird. Denn die Anlagen für die bisherige Technik der Energieerzeugung sind vorhanden. Zum Verbleib bei dieser Technik ist nur eine gewisse laufende Ersatzinvestition erforderlich. Der (zusätzliche) Aufbau der neuen Techniken verlangt dagegen große Mengen an langfristig gebundenem Kapital. In einer Gewinn-orientierten Volkswirtschaft ist daher nach meiner festen Überzeugung eine radikale Änderung der staatlichen Steuer- und Abgabenpolitik unverzichtbar: Von einer Belastung der Lohnkosten durch Steuern und der Kapitalkosten durch Zinsen muss zu einer Besteuerung des Verbrauchs an Primärenergie oder direkt des CO_2 -Ausstoßes übergegangen werden (s. hierzu auch [56]).

Die zweitgenannte Eigenschaft verlangt zwingend einen Wechsel von der zentralisierten Energieversorgung durch einige wenige riesige Kraftwerken zu dezentralisierten, den jeweiligen jahreszeitlichen und regionalen Bedingungen optimal angepassten Systemen der Versorgung mit elektrischer und Wärmeenergie. Diesem Strukturkonzept steht aber das aktuelle Geschäftsmodell der großen Energieversorgungs-Unternehmen diametral entgegen. Der daraus zwangsläufig resultierende massive Widerstand dieser Unternehmensgruppe gegen diese Veränderungen ist wohl das eigentliche Problem, das einer Umsteuerung auf eine Energieversorgung aus ausschließlich regenerativen Quellen entgegen steht.

8.10 Aufgaben (-)

- 1. Beweise, dass die bzgl. S und eventuell weiterer extensiver Größen X_2 bis X_k Legendre-transformierten entropieartigen Gibbs-Funktionen eines Systems identisch sind mit der Gesamtentropie des Systems, das aus dem betrachteten physikalischen System und aus den Reservoiren besteht, die nötig sind, um die intensiven Variablen T und ξ_2 bis ξ_k konstant zu halten.
- 2. Welche der Alternativen Photovoltaik und Zuckerrübenanbau hat in Deutschland den höheren spezifischen Flächenbedarf, definiert als Verhältnis von genutzter Fläche zur auf dieser Fläche gewonnenen mittleren elektrischen bzw. chemischen Energie pro Jahr ? Zur Beantwortung dieser Frage stehen folgende Daten zur Verfügung: Mittlere elektrische Energieerzeugung pro Jahr eines Solarmoduls aus monokristallinem Silizium bei Aufstellung im Raum Nordrhein-Westfalen lt. Herstellerangaben : $42 \cdot \frac{kW \cdot h}{m^2 \cdot y}$ Mittlerer Ertrag an Zuckerrüben in Europa: $35, 3 \cdot \frac{t}{ha \cdot y}$ Extrahierbarer Zuckergehalt von Zuckerrüben: 13, 9. Gewichts-%

Verbrennungsenthalpie von Zucker: $16, 8 \cdot \frac{kJ}{q}$

3. Beweise die nachfolgend präzisierte Gleichwertigkeit in der Aussagekraft der beiden kalorischen Zustandsgleichungen 8.97 und 8.98 eines physikalischen Systems. Beweise also, dass aus jeder dieser Zustandsgleichungen die jeweils andere berechnet werden kann, sobald zusätzlich auch die isotherme Zustandsgleichung 8.93 des Systems bekannt ist.

- 4. Berechne die Entropie-Änderung eines beliebigen Materials durch eine Joule-Thomson-Expansion.
- 5. Der Koexistenzbereich zwischen 2 Phasen eines 1-Stoff-Systems in den Variablen (S, V, N) ist eine Kurve p = p(T) im (T, p)-Phasenraum, für die gilt

$$\frac{dp(T)}{dT} = \frac{\widehat{s}_2 - \widehat{s}_1}{\widehat{v}_2 - \widehat{v}_1} = \frac{1}{T} \cdot \frac{\widehat{h}_2 - \widehat{h}_1}{\widehat{v}_2 - \widehat{v}_1}$$
(8.727)

Beweise diese Gleichung unter ausschließlicher Verwendung der aus der Homogenität einer Phase resultierenden Beziehungen sowie der Regeln über die Berechnung partieller Ableitungen.

- 6. (XXX: Der Text der an dieser Stelle vorgesehenen Aufgabe ist noch nicht verfügbar.)
- 7. Schätze die Verschiebung des Schmelzpunktes von Eis ab, die durch das Eigengewicht eines Eisläufers in dem unter den Kufen seiner Schlittschuhe befindlichen Eis erzeugt wird.
- 8. Berechne die Temperatur $T_{\text{Obj.}}$, die sich an den nachfolgend erläuterten Objekten auf Grund ihres thermischen Kontaktes mit der umgebenden Luft der Temperatur T_L einerseits und des Strahlungskontaktes mit einer Strahlungsquelle der Temperatur T_S anderseits einstellt:

a) eine nahezu horizontal ausgerichtete Auto-Heckscheibe bei klarem Nachthimmel und bei Windstille;

b) ein senkrecht zur (nicht zu hoch stehenden) Sonne aufgestelltes Thermometer bei wolkenlosem Himmel und direkter Sonneneinstrahlung.

- 9. (XXX: Der Text der an dieser Stelle vorgesehenen Aufgabe ist noch nicht verfügbar.)
- 10. Berechne c_V eines Systems aus N wechselwirkungsfreien 2-Zustands-Teilchen der Energien ε_0 und $\varepsilon_0 + \Delta \varepsilon$.
- 11. (XXX: Der Text der an dieser Stelle vorgesehenen Aufgabe ist noch nicht verfügbar.)
- 12. Die Anzahl der Zustände eines Systems, die zu den makroskopischen Variablen (E, V, N) gehören, beträgt gem. Gl. 8.330

$$g(E,\delta E) = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \pi} \cdot \delta E} \int_{0}^{\infty} \gamma_E(E',V,N) \cdot e^{-\frac{(E'-E)^2}{2 \cdot (\delta E)^2}} \cdot dE'$$
(8.728)

wobei δE die Fluktuation des Energiewertes in diesem Makrozustand ist. Beweise, dass die Näherung

$$g(E,\delta E) \cong g(E) \cdot \delta E \tag{8.729}$$

gilt, sobald die Energie-Eigenwerte E_i des Systems in der Nähe von E ausreichend dicht liegen und sich die zu jedem Wert E_i gehörende Anzahl $g(E_i, V_i, N_i)$ von Mikro-Zuständen ausreichend langsam mit der Energie ändert. Die Funktion g(E) hängt dabei nicht mehr von der Größe δE ab.

13. Beweise, dass bei der statistischen Definition der Entropie (Gl. 8.344)

$$\sigma(E, V, N) = \log \frac{g(E, V, N)}{g_0}$$

$$g : \text{Anzahl der Zustände zu den Werten } (E, V, N)$$

$$g_0 : \text{Bezugsgröße}$$

$$(8.730)$$

nur der Wert $g_0 = 1$ zulässig ist. Verwende hierzu die Homogenitätseigenschaft von σ ,

$$\sigma(2 \cdot E, 2 \cdot V, 2 \cdot N) = 2 \cdot \sigma(E, V, N) \tag{8.731}$$

- 14. (XXX: Der Text der an dieser Stelle vorgesehenen Aufgabe ist noch nicht verfügbar.)
- 15. (XXX: Der Text der an dieser Stelle vorgesehenen Aufgabe ist noch nicht verfügbar.)
- 16. Der zur Aufrechterhaltung der lebensnotwendigen Körperfunktionen erforderliche Energiebedarf eines Menschen ist in guter N\u00e4herung proportional zur Masse seines K\u00f6rpers. Dieser Energiebedarf wird meist als Grundumsatz bezeichnet. Die diesen Grundumsatz bestimmende Kenngr\u00f6\u00e6 hat den Wert

$$g = 4 \cdot \frac{kJ}{kg \cdot h} \tag{8.732}$$

Zu diesem Grundumsatz kommt dann noch der sog. Leistungsumsatz additiv hinzu, wenn der Mensch während eines gewissen Teils des Tages eine mehr oder weniger intensive Arbeit verrichtet. Dieser Anteil beträgt je nach Intensität und Dauer dieser Arbeit 20% bis 100% des Grundumsatzes. Bei Hochleistungssportlern kann dieser Anteil noch deutlich darüber liegen.

Berechne für einen normalgewichtigen Menschen $(75 \cdot kg)$ den daraus resultierenden benötigten Mindestbedarf an Wasser, wenn die Umgebungstemperatur Tag und Nacht etwa 37°C beträgt und er nahezu keine Arbeit verrichtet.

17. (XXX: Der Text der an dieser Stelle vorgesehenen Aufgabe ist noch nicht verfügbar.)

- 18. Ein Blitzableiter hat die Aufgabe, den Stromkanal, der in der über ihm gelegenen Luftschicht bereits entstanden ist, auf sich zu lenken und den Stromimpuls des Blitzes über sein eigenes Kabel zum Erdboden zu leiten. Um diese Aufgabe erfüllen zu können, darf er dabei nicht selbst zerstört werden. Welchen Mindestquerschnitt müssen Blitzableiter und Erdkabel haben, wenn sie beide aus Aluminium gefertigt sind? Verwende zur Lösung dieser Aufgabe die im Abschnitt 4.8.1 angeführten typischen elektrischen Kennwerte einer Blitzentladung.
- 19. Berechne die Energie, die bei der Entstehung der Erde infolge der Gravitationswechselwirkung freigeworden ist, und zwar unter der vereinfachenden Annahme, dass hierbei die Tiefenabhängigkeit der Massendichte der Erde vernachlässigt werden darf. Schätze sodann die Temperatur ab, auf die sich die Erde dadurch aufgeheizt hat. Nimm vereinfachend an, dass innerhalb der Erde nur geringfügige radiale Temperaturgradienten auftraten, solange sie als Ganzes flüssig blieb, und berechne die Zeit, innerhalb der sich die Erde über die thermische Eigenstrahlung soweit abkühlte, dass sich eine feste Kruste bilden konnte. Verwende hierzu folgende Richtwerte:

Mittlere spezifische Wärmekapazität der Erde $c_{\rm Erde} = 0, 66 \cdot \frac{kJ}{kg \cdot K}$ Schmelztemperatur von Silikatgesteinen $T_{\rm Sol} \approx 1500^{\circ}C$

Berechne die Abkühlungsgeschwindigkeit der frühen Erde, nachdem sich die feste Kruste gebildet und auf eine Dicke von $10 \cdot km$ angewachsen war.

- 20. Berechne die Größenordnung der Jahresproduktion (in $\frac{m^3 \cdot \text{Wasser}}{m^2 \cdot \text{Solarpanel}} = m$) an Trinkwasser, die durch Meerwasserentsalzung auf dem Wege der solar betriebenen Destillation im Idealfall möglich ist.
- 21. Berechne für einen Planeten auf einer schwach exzentrischen Ellipsenbahn den über ein Jahr zeitlich gemittelten Wert der Größe $\frac{1}{r^2}$ als Funktion der numerischen Exzentrizität *e*. *r* ist der momentane Abstand des Planeten von der Sonne.
- 22. Schätze ab, ob die für die nahe Zukunft geplanten Elektrofahrzeuge einen relevanten Beitrag zur Aufgabe der Zwischenspeicherung von aus regenerativen Quellen erzeugter elektrischer Energie leisten kann. Verwende hierzu folgende Richtwerte (Stand 2017):

Speicherkapazität eines E-Pkws: $60\cdot kWh$

Jahresverbrauch eines deutschen Privathaushalts mit 3 Personen an elektrischer Energie: $\Delta E = 4000 \cdot kWh$.

23. Aktuell befinden sich etwa 20% der Fläche der Niederlande auf einem Höhenniveau **unterhalb** des mittleren lokalen Niveaus des Meeresspiegels. Ein weiterer, nicht unbedeutender Anteil liegt über diesem Wert, aber noch unterhalb des bei Flut häufig erreichten Meeresspiegels. Alle diese Gebiete müssen eingedeicht sein, um eine ständige Überflutung des Landes zu verhindern. Das eingedrungene Restwasser und das auf diese Gebiete fallende Regenwasser kann jedoch weiterhin **ohne** Zufuhr von Energie abfließen, nämlich durch Öffnen der Schleusen jeweils in einem geeignet gewählten Bereich um den Ebbe-Zeitpunkt herum. Diesem Vorgehen kommt zur Hilfe, dass der Tiedenhub an den Küsten der Niederlande etwa $3, 5 \cdot m$ beträgt. Diese Technik wird jedoch versagen, sobald das mittlere lokale Niveau des Meeresspiegels auch bei Ebbe noch über dem Niveau des zu schützenden Erdbodens liegt. Will man das Land weiter vor Überflutung schützen, muss man das gesamte eingeflossene Wasser auf das externe Meeresniveau hochpumpen.

Berechne für die Niederlande den hierfür erforderlichen zusätzlichen Energiebedarf pro Meter Meeresspiegel-Differenz und beziehe diesen Wert auf den aktuellen Gesamtverbrauch der Niederlande an elektrischer Energie. Benutze hierzu die folgenden Werte:

Gesamte Erzeugung an elektrischer Energie: $1,05 \cdot 10^5 \cdot GWh/y$ (2009) Gesamtfläche: $41, 5 \cdot 10^3 \cdot km^2$ Jährliche Niederschlagsmenge: $0, 8 \cdot m/y$

24. (XXX: Der Text der an dieser Stelle vorgesehenen weiteren Aufgaben ist noch nicht verfügbar.)

8.11 Zahlenwerte (-)

(XXX: Der Text des Kapitels Zahlenwerte ist überwiegend noch nicht verfügbar.)

Thermischer Volumenausdehnungskoeffizient β_v einiger Materialien

Bezeichnung chem. Struktur $\beta_v/(\,)$ Quelle

Siliziumkarbid SiC

Spezifische Wärmekapazität einiger Materialien bei $20^{\circ}C$

Bezeichnung	chem. Struktur	$c / \left(\frac{kJ}{kg \cdot K}\right)$	Quelle
Aluminium	Al	0,896	[1] aus Heft 15

Lehm	880	DIN 4108 (1969)
------	-----	-----------------

Wärmeleitfähigkeit einiger Materialien

Bezeichnung	chem. Struktur	$\lambda / \left(\frac{W}{K \cdot m} \right)$	Quelle
Hohlziegel Styropor Glaswolle Vakuumdämmplatte Magnesium Magnesiumoxid Lehm Luft (20° <i>C</i> ;stehend)	Mg MgO $N_2(80\%)/O_2$	$\begin{array}{c} 0, 41 \\ 0, 04 \\ 0, 035 \dots 0, 05 \\ 4 \dots 6 \cdot 10^{-3} \\ 923 \\ 3073 \\ 0, 47 \dots 0, 7 \\ 2, 6 \cdot 10^{-3} \end{array}$	XXX: Wikipedia XXX: Wikipedia XXX: Wikipedia XXX: Wikipedia [1] aus Heft 15 [1] aus Heft 15 DIN 4108 (1969)
Eis ($\lesssim 0^{\circ}C$)	H_2O		

XXX: Dichte einiger fester Materialien: $\rho(\text{Eis};0^{\circ}C) = 0,917 \cdot \frac{kg}{dm^3}$ ([1]) $\rho(\text{Wasser};0^{\circ}C) = 0,9941 \cdot \frac{kg}{dm^3}$ Schmelztemperatur einiger Stoffe bei $p = 1 \cdot bar$:

Schmelztemperatur einiger Stoffe bei $p = 1 \cdot bar$:				
Bezeichnung	chem. Struktur	T_m/K	Quelle	
Aluminium	Al	933, 47	XXX: Wikipedia	
	Al_2O_3	2321	XXX: Wikipedia	
Silizium	Si	1683	XXX: Wikipedia	
Quarz	SiO_2	1986	[1] aus Heft 15	
Magnesium	Mg	923	[1] aus Heft 15	
Magnesiumoxid	MgO	3073	[1] aus Heft 15	
Eisensulfid	FeS	1468		

Bildungs-Enthalpien einiger Stoffe bei $p = 1 \cdot bar$ und $T = 298 \cdot K$: Bezeichnung chem. Struktur $\Delta H^{(0)}$

		kJ/Mol	
Aluminiumoxid	Al_2O_3	-1576	XXX: Wikipedia
Siliziumoxid	SiO_2	-900	XXX: Wikipedia
Magnesiumoxid	MgO	-601, 2	XXX: Wikipedia
Zinkoxid	ZnO	-349	XXX: Wikipedia
			XXX
			XXX

Heizwert einiger Stoffe bei $p = 1 \cdot bar$ und $T = 298 \cdot K$:

1128

Zahlenwerte (-)

Bezeichnung	chem. Struktur	XXX	
		MJ/kg	
Benzin	XXX	40, 1 41, 8	XXX:
			XXX
			XXX

XXX: Lösungs-Entropie einiger Stoffpaare

XXX: Einstellzeiten thermodynamischer Gleichgewichte (Spannweite) großer Wert z.B. Umwandlung amorph/kristallin bei Gläsern

Spezifische Oberfläche einiger Feststoffe:

Name

Kieselsä

	chem. Struktur	s	s
		$\underline{m^2}$	$\underline{m^2}$
		m^3	g
ure	(z.B.) $(HO)_3Si - O - Si - (OH)_3$		≤ 200

Kiesschüttung $1 \cdot mm$ Einige **Naturkonstanten**: $T_{\text{Tripelpkt}}(\text{Wasser}) = 273, 16 \cdot K \rightarrow 0 \cdot K = -273, 15^{\circ}C$ Boltzmann-Konstante: $\kappa = 1, 3806505 \cdot 10^{-23} \cdot \frac{J}{\text{Teilchen} \cdot K}$ (P.J.Mohr,B.N.Taylor, Rev.Mod.Phys.77, 1 (2005)) Konstante im Stefan-Boltzmann-Gesetz: $\sigma = 5.67032 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{W}{m^2 \cdot K^4}$ ([1]) Konstante im Wienschen Verschiebungsgesetz = 2, 898 $\cdot mm \cdot K$ ([1]) Gesamt-Strahlungsenergiestrom der Sonne = $3, 845 \cdot 10^{26} \cdot W$ (XXX: Wikipedia) Solarkonstante = $1, 4 \cdot \frac{kW}{m^2}$ Gesamtmasse der Erdatmosphäre: $M = 4, 9 \cdot 10^{18} \cdot kg$ (XXX: Wikipedia) Einige **Kenndaten der technischen Thermodynamik**: Zündtemperatur v. Schwefelkohlenstoff = $102 \cdot {^{\circ}C}$ v. Äthanol = $425 \cdot {^{\circ}C}$ (XXX: Brockhaus), von Papier und von trockenem Gras Heizwert von Dieselkraftstoff = $40, 5 \cdot \frac{MJ}{kg}$ Heizwert von Biomasse = $19 \cdot \frac{MJ}{kg}$ (XXX: Wirkungsgrade einiger Maschinen zur Energie-Umwandlung: Brennstoffzelle (XXX: www.energie-lexikon.de)) Über das Solarspektrum gemittelter **Absorptionskoeffizient** ε_a der Planeten:

Planet ε_a QuelleMerkur0, 94Venus0, 25ErdeMarsJupiterSaturnUranusNeptun

Über das Solarspektrum gemittelter **Absorptionskoeffizient** ε_a einiger Materialien:

Material	ε_a	Quelle
globaler Mittelwert	0, 63	
Eis	0, 1	
Meereswasser	$0,78 \dots 0,95^{(*)}$	(XXX: Brockhaus, Wikipedia)
Granitgestein	0, 69	(XXX: Brockhaus)
Sand	$0,76 \dots 0,86$	(XXX: Brockhaus, Wikipedia)
Wald	$0,82 \dots 0,95$	(XXX: Wikipedia)
Wiese	$0,85 \dots 0,98$	(XXX: Brockhaus)
Wolken	$0, 1 \dots 0, 4$	(XXX: Wikipedia)

(*): Der Absorptionskoeffizient von Wasser ist stark abhängig vom Eingangswinkel der Strahlung; der Wert 0,78 gilt für einen Winkel von 10° und der Wert 0,95 für 45° .

Aktuell von Eis bedeckte Fläche der Erde:

	Fläche	Volumen	Quelle
	$/km^2$	$/km^3$	
insgesamt	$2\cdot 10^7$		
Antarktis	$1,32\cdot 10^7$		
Island	$8, 1 \cdot 10^{3}$		
Spitzbergen	$8,1\cdot 10^3$		
Grönland	$8, 1 \cdot 10^{3}$		
arkt. Polkappe	$5\cdot 10^6$		

1130

8.12 Literatur (-)

- 1. (XXX: Das an dieser Stelle vorgesehene Literaturzitat ist noch nicht verfügbar.)
- 2. (XXX: Das an dieser Stelle vorgesehene Literaturzitat ist noch nicht verfügbar.)
- 3. http://skua.gps.caltech.edu/hermann/ice.html
- 4. Martin Chaplin, The Phase Diagram of Water, http://www.lsbu.ac.uk/water/phase.html 08.07.2006
- L.D. Landau, On the Theory of Phase Transformations II, J.exp.theor.Phys. 11 (1937) p. 627 (XXX: präzisieren)
- 6. A.Pockels, Surface Tension, Nature 43 (1891) p. 437-439
- 7. W. Wirth, S. Storp XXX
- 8. (XXX: Das an dieser Stelle vorgesehene Literaturzitat ist noch nicht verfügbar.)
- P.Debye, E.Hückel, The Theory of Electrolyts, 1. Lowering of Freezing Point and Related Phenomena, 2. Limiting Law for Electric Conductivity Physikalische Zeitschrift 24 (1923), S. 185-206
- Ludwig Boltzmann, Entropie und Wahrscheinlichkeit, in Ostwalds Klassiker Bd. 286 (2000)
- 11. (XXX: Das an dieser Stelle vorgesehene Literaturzitat ist noch nicht verfügbar.)
- 12. (XXX: Das an dieser Stelle vorgesehene Literaturzitat ist noch nicht verfügbar.)
- L.D.Landau, E.M.Lifschitz, Lehrbuch der Theoretischen Physik, Bd. V Statistische Physik, Akademie-Verlag Berlin, 1966 / 8. Auflage 1987
- 14. (XXX: Das an dieser Stelle vorgesehene Literaturzitat ist noch nicht verfügbar.)
- K. Binder: Statistical Theories of Phase Transitions, in G.Kostorz (ed.): Phase Transformations in Materials, Wiley-VCH Weinheim 2001, p. 239-308
- E. Ising, Beitrag zur Theorie des Ferromagnetismus, Zeitschrift f. Physik 31 (1925)
 S. 253-258
- 17. Wilhelm Wien, Über die Energieverteilung im Emissionsspektrum eines schwarzen Körpers, Annalen der Physik 1896, S. 662 (als pdf über Wikipedia)
- M.Planck, Zur Theorie des Gesetzes der Energieverteilung im Normalspektrum, Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft 2 (1900) S. 237-245
- M.Planck, Über das Gesetz der Energieverteilung im Normalspektrum, Ann. Physik 309 (1901) Nr. 3, S. 553-563
- 20. J. Fricke, Aerogele, Physik in unserer Zeit 17 (1986), 4, S. 101-106
- 21. www.ipcc.ch : Intergovernment Panel on Climate Change, 4th Assessment Report 17.11.2007
- 22. Alexander Koewius, 5 Essays zum Thema Klimawandel, www.koewius.de
- 23. DIN ISO 2533, Normatmosphäre, Beuth-Verlag 1979-12
- 24. S.A. Arrhenius, Lehrbuch der kosmischen Physik, 2. Teil, Leipzig 1903
- P.F.Hoffmann, D.P.Schrag, Als die Erde ein Eisklumpen war, Spektrum d. Wiss. 04 (2000) S. 58-66

- J.Schmetz, E.Raschke, Bewölkung und Strahlungshaushalt der Erde, Spektrum d. Wiss. 01 (1986) S. 96-109
- Th.Wagner, W.Kuhnt, J.S.Sinninghe Damsté, Klimakapriolen der Kreidezeit, Spektrum d. Wiss. 12 (2003) S. 48-56
- 28. M. Milankovitch, Théorie Mathématique des Phénomèmes Thermiques produits par la Radiation Solaire, Gauthier-Villars, Paris 1920 (340 pages)
- 29. M. Milankoviç, Kanon der Erdbestrahlung und seine Anwendung auf das Eiszeitproblem, Belgrad 1941
- Thomas J. Crowley, Ice age terrestrial carbon changes revisited, Global Biogeochemical Cycles 9 (1995) p. 377-389
- Jouzel, J., C. Lorius, J.R. Petit, C. Genthon, N.I. Barkov, V.M. Kotlyakov, V.M. Petrov, Vostok ice core: a continuous isotope temperature record over the last climatic cycle (160,000 years). Nature 329 (1987), p. 403-408.
- 32. Jouzel, J., N.I. Barkov, J.M. Barnola, M. Bender, J. Chappellaz, C. Genthon, V.M. Kotlyakov, V. Lipenkov, C. Lorius, J.R. Petit, D. Raynaud, G. Raisbeck, C. Ritz, T. Sowers, M. Stievenard, F. Yiou, P. Yiou, Extending the Vostok ice-core record of palaeoclimate to the penultimate glacial period, Nature 364 (1993), p. 407-412.
- 33. Jouzel, J., C. Waelbroeck, B. Malaize, M. Bender, J.R. Petit, M. Stievenard, N.I. Barkov, J.M. Barnola, T. King, V.M. Kotlyakov, V. Lipenkov, C. Lorius, D. Raynaud, C. Ritz, T. Sowers, Climatic interpretation of the recently extended Vostok ice records, Climate Dynamics 12 (1996), p. 513-521.
- 34. Petit, J.R., J. Jouzel, D. Raynaud, N.I. Barkov, J.-M. Barnola, I. Basile, M. Bender, J. Chappellaz, M. Davis, G. Delayque, M. Delmotte, V.M. Kotlyakov, M. Legrand, V.Y. Lipenkov, C. Lorius, L. Pepin, C. Ritz, E. Saltzman, M. Stievenard, Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. Nature 399 (1999), p. 429-436.
- 35. Barnoli J.M., D. Raymond, C. Lorius, N.I. Barkov, 2003: Historical CO_2 record from the Vostok icze core; in Trends: A Compendium of Data on Global Change -Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge, Tenn. USA
- 36. Siddal M., E.J. Rohling, A. Almogi-Labin, C. Hemleben, D. Merschner, I. Schmelzer, D.A. Smeed, Sea level fluctuations during the last glacial cycle, Nature 423 (2003) p. 853-858
- 37. A.A. Pavlov et al. , Greenhouse warming by CH_4 in the atmosphere of early earth, Journal of Geophysical Research 105 No. E5 (2000) p. 11981-11990
- Walter, K.M. et al. , Methane Bubbling from Siberian Thaw Lakes as a Positive Feedback to Climate Warming, Nature 443 (2006) p. 71-75
- R. Wouters et al. , Dynamic Thinning of Glaciers on the Southern Antarctic Peninsula, Science Vol. 348 no. 6237 p. 899-903
- 40. J. Gottschalck, What is the MJO, and why we care?, National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAAClimate.gov, 31.12.2014)
- 41. J.Gernmer, M.Michel, G.Mahler: Quantum Thermodynamics, Springer Lecture

Notes in Physics

- 42. (XXX: Das an dieser Stelle vorgesehene Literaturzitat ist noch nicht verfügbar.)
- 43. (XXX: Das an dieser Stelle vorgesehene Literaturzitat ist noch nicht verfügbar.)
- 44. F.M.Fowkes, Attractive forces at interfaces, Ind.Eng.Chem. 56 (1964), p. 40-52
- 45. (XXX: Das an dieser Stelle vorgesehene Literaturzitat ist noch nicht verfügbar.)
- 46. Rainer Schach et al., Transrapid und Hochgeschwindigkeitsbahn: ein Vergleich; ISBN-13-978-3540283348
- 47. Christian-Dietrich Schönwiese, Klima im Wandel Tatsachen, Irrtümer, Risiken, Deutsche Verlags-Anstalt GmbH, (1992)
- 48. J. L. Kirschvink, Late Proterozoic low-latitude glaciation: the snowball earth; in Schopf J.W., Klein C. (Hrsg.) The Proterozoic Biospere Cambridge University Press Cambridge 19921, p. 51-52
- 49. Desertec White Book (revised version of 2008), Desertec Foundation, www.desertec.org
- 50. http://www.transrapid.de
- 51. www.nobel.se/physics/laureats/1982/wilson-lecture K.G. Wilson, Nobel lecture 8.12.1982
- 52. Günter Dukek, Mathematische Untersuchungen zur Theorie der Phasenübergänge1. Ordnung, Diss. Universität (TH) Karlsruhe 1973
- 53. P. Debye, E. Hückel, The theory of electrolytes, I. Lowering of freezing point and related phenomena, Zeitschrift f. Physik 24 (1923) S. 185-206
- 54. L. Onsager, Zur Theorie der Elektrolyte II, Zeitschrift f. Physik 28 (1927) S. 277-298
- 55. S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases of Multimolecular Layers, Journal of the American Chemical Society 60, 2 (1938) p. 309-319
- 56. (XXX: Das an dieser Stelle vorgesehene Literaturzitat ist noch nicht verfügbar.)
- 57. H. De Angelis, P. Skvarca, Glacier Surge after Ice Chelf Collapse, Science 299 (2003) p. 1560-1562
- 58. H. Wirth, Aktuelle Fakten zur Photovoltaik in Deutschland, Fassung v. 28.04.2013, abrufbar unter www.pv-fakten.de
- 59. R.A. Kerr, How to make a Great Ice Age, Again and Again, Science 341 no. 6146 (2013), p. 599
- 60. Nat. Clim. Change 4 (2014) p. 454-455 (XXX: präzisieren)
- K.R. Haapala, P. Prempreeda, Intern. Journal of Sustainable Manufactoring 3 (2014) p. 170-185