

Rüdiger Kuhnke

Wärme

Dieses Skriptum deckt im wesentlichen den Inhalt der Lehrpläne für technisch orientierte berufsbildende Schulen ab, dies entspricht etwa dem Stoff der Sekundarstufe I.

Version 0.2 vom 1.10.2008
Noch nicht vollständig korrigiert

Kontakt zum Autor: mailkuhnke@arcor.de

1 Temperatur und Thermometer	4
2 Das thermische Verhalten fester und flüssiger Körper	6
2.1 Die Ausdehnung fester Körper.....	6
2.2 Die Ausdehnung von Flüssigkeiten.....	9
3 Das thermische Verhalten der Gase	12
3.1 Die Gesetze von Boyle-Mariotte und Gay-Lussac.....	12
3.2 Die absolute Temperatur	16
3.3 Die allgemeine Gasgleichung.....	17
4 Wärmemenge und Wärmekapazität	22
4.1 Die Energieerhaltung.....	22
4.2 Die Wärmemenge.....	23
4.3 Die Wärmekapazität.....	23
4.4 Wärmeaustausch.....	25
4.5 Kalorimetrie	26
5 Aggregatzustände	28
5.1 Aggregatzustände und Moleküle.....	28
5.2 Schmelz- und Verdampfungswärme	30
5.3 Dampfdruck und Siedetemperatur	32
5.4 Die Anomalie des Wassers.....	34
6 Wärmetransport.....	36
6.1 Wärmeleitung	36
6.2 Konvektion.....	37
6.3 Wärmestrahlung	39

Temperatur und Thermometer

Die *Temperatur ϑ* ist eine aus alltäglicher Erfahrung bekannte Größe, die dem subjektiven Empfinden nach mit "kalt", "warm", "heiß" usw. bezeichnet oder mit einem *Thermometer* gemessen wird¹.

Eine aus dem Alltag vertraute Form des Thermometers ist das Flüssigkeitsthermometer, meist mit Alkohol oder Quecksilber gefüllt. Es besteht es aus einem Flüssigkeits-Reservoir und einer am oberen Ende zugeschmolzenen, luftleeren Kapillare.

Die Flüssigkeit im Reservoir nimmt dieselbe Temperatur wie die Umgebung, z. B. die der Luft oder des Badewassers an. Ist das Thermometer vorher kühler als das umgebende Medium, dehnt sich die Flüssigkeit aus und steigt in der Kapillare, je nach Temperatur, um eine bestimmte Strecke.

Bei der *Celsius-Skala*² wählt man als Bezugstemperatur die Temperatur des schmelzenden Eises bei Normaldruck (1013,15 hPa) und bezeichnet sie mit 0 Grad Celsius ($\vartheta = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$). Temperaturen, die darüber liegen, heißen positiv, solche, die darunter liegen, negativ.

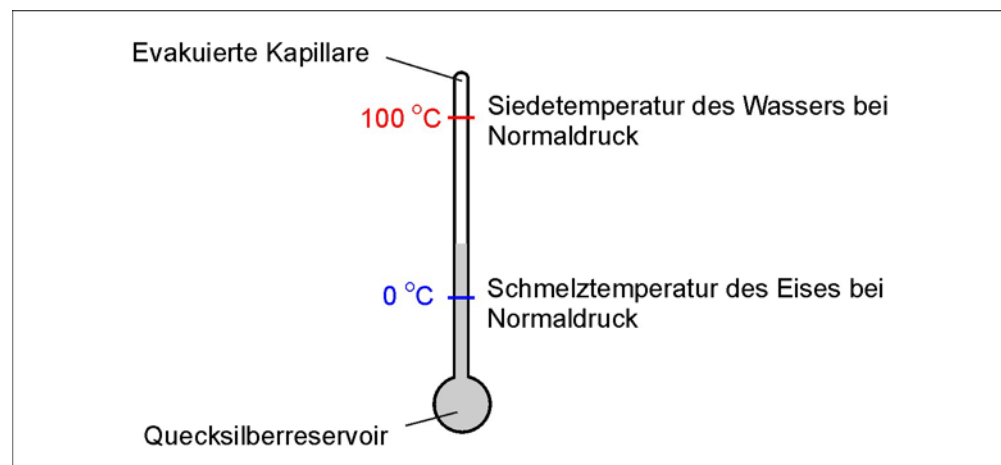


Abbildung 1- 1: Das Quecksilberthermometer

¹ Zur Temperaturmessung gibt es verschiedene Möglichkeiten. Viele beruhen auf der Tatsache, daß Körper, insbesondere Flüssigkeiten, bei Temperaturänderung ihr Volumen ändern; das Maß der Volumenänderung zeigt die Temperaturänderung. (Zu dieser *thermischen Ausdehnung* siehe die beiden folgenden Kapitel.) Auch der elektrische Widerstand eines Körpers ändert sich mit der Temperatur, und das Maß dieser Änderung kann zur Temperaturmessung dienen.

² Anders Celsius (1701-1744)

Um den Temperaturunterschied $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu definieren, brauchen wir eine zweite Bezugstemperatur. Bei der Celsius-Skala ist dies die Temperatur des siedenden Wassers, sie erhält den Wert $\vartheta = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Mit diesen beiden Temperaturen sind die *Fixpunkte* der Celsius-Skala festgelegt; der Abstand zwischen beiden heißt *Fundamentalabstand des Thermometers*. Er wird in einhundert gleiche Teile eingeteilt und damit erhalten wir folgende Definition:

Steigt die Temperatur so an, daß die Quecksilbersäule um ein Hundertstel des Fundamentalabstandes steigt, beträgt die Temperaturerhöhung 1 Grad Celsius ($1\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Bei der Fahrenheit-Skala³ dient als unterer Fixpunkt ($0\text{ }^{\circ}\text{F}$) die Temperatur einer Kältemischung aus Eis, Wasser und Salmiak. Der als $100\text{ }^{\circ}\text{F}$ bezeichnete obere Fixpunkt sollte nach Fahrenheits Absicht die menschliche Körpertemperatur von $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ sein, tatsächlich entsprechen $100\text{ }^{\circ}\text{F}$ aber $37,8\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Temperatur des schmelzenden Eises liegt auf der Fahrenheitskala bei $32\text{ }^{\circ}\text{F}$ und die Siedetemperatur des Wassers bei $212\text{ }^{\circ}\text{F}$. Die Umrechnung in die Celsiuskala ergibt sich zu

$$\vartheta_C = \frac{5}{9}(\vartheta_F - 32), \quad (1-1)$$

wobei ϑ_C die in $^{\circ}\text{C}$ angegebene Temperatur, ϑ_F die in $^{\circ}\text{F}$ angegebene Temperatur ist.

Der (nur historisch interessanten) Skala nach Réaumur⁴ ($^{\circ}\text{R}$) liegen auch die Eis- und Siedepunkte⁵ des Wassers zugrunde, hier ist der Temperaturunterschied zwischen den Fixpunkten jedoch in 80 Grad geteilt.

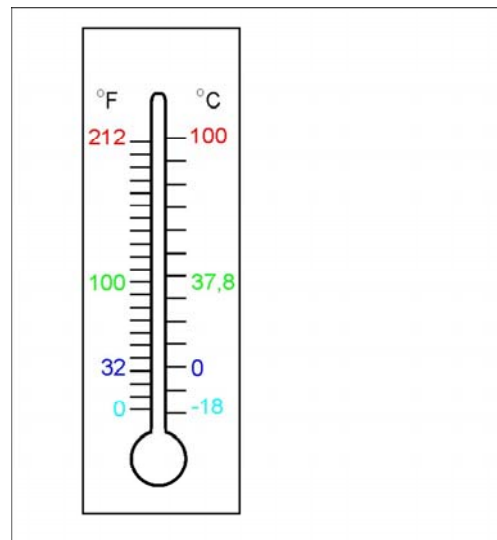


Abbildung 1-2:Celsius- und Fahrenheitskala

³ Daniel Gabriel Fahrenheit (1686-1736)

⁴ René A. Ferchault de Réaumur (1686-1736)

⁵ Statt "Siedepunkt", "Schmelzpunkt" etc. sollte man eigentlich von "Siedetemperatur" und "Schmelztemperatur" sprechen. Gelegentlich findet man auch die Begriffe "Kochpunkt" (Kp) und "Festpunkt" (Fp) anstelle von "Siedetemperatur" und "Schmelztemperatur".

Das thermische Verhalten fester und flüssiger Körper

2.1 Die Ausdehnung fester Körper

2.2 Die Ausdehnung von Flüssigkeiten

Die meisten Körper dehnen sich bei Temperaturerhöhung aus, man spricht hier von *thermischer Ausdehnung*. Einige Stoffe, wie Gummi oder künstlich hergestellte Polymere verhalten sich umgekehrt und einige Materialien, z. B. Ceran, ändern ihr Volumen bei Temperaturänderung so gut wie gar nicht. Feste Körper, Flüssigkeiten oder Gase unterscheiden sich erheblich bezüglich der thermischen Ausdehnung.

2.1 Die Ausdehnung fester Körper

2.1.1 Längenausdehnung

Ein Metallstab (das Metall soll hier auch stellvertretend für andere feste Körper stehen) dehnt sich bei Erwärmung der Länge nach aus. Bei der Temperatur ϑ_1 habe er die Länge l_1 , bei der Temperatur ϑ_2 die Länge l_2 . Er verlängert sich bei der Temperaturerhöhung $\Delta\vartheta$ um das Stück $\Delta l = l_2 - l_1$.

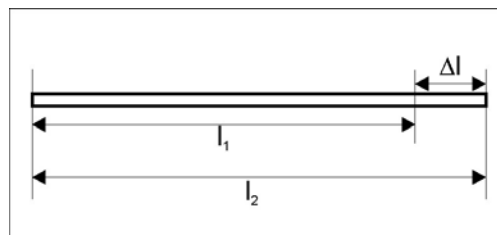


Abbildung 2-1: Längenausdehnung

Mit größerem Temperaturanstieg $\Delta\vartheta$ wird er sich stärker ausdehnen, die Längenänderung ist proportional der Temperaturänderung:

$$\Delta l \sim \Delta\vartheta \quad (2-1)$$

Ferner ist sie proportional zur ursprünglichen Länge l_1 des Stabes:

$$\Delta l \sim l_1. \quad (2-2)$$

Es gilt daher

$$\Delta l \sim l_1 \cdot \Delta \vartheta. \quad (2-3)$$

Der zugehörige Proportionalitätsfaktor α heißt *linearer Ausdehnungskoeffizient*; er ist materialabhängig.

$$\Delta l = a \cdot l_1 \cdot \Delta \vartheta. \quad (2-4)$$

Daraus folgt als Einheit für α :

$$[\alpha] = \frac{[l]}{[l] \cdot [\Delta \vartheta]} = \frac{\text{m}}{\text{m} \cdot ^\circ\text{C}} = \frac{1}{^\circ\text{C}} = ^\circ\text{C}^{-1}. \quad (2-5)$$

Die Ausdehnungskoeffizienten haben recht kleine Zahlenwerte, z.B. gilt für Kupfer, Eisen und Glas:

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Cu}} &= 17 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \\ \alpha_{\text{Fe}} &= 12 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \\ \alpha_{\text{Glas}} &= 9 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \end{aligned}$$

Wir können nun die Längenänderung eines Stabes bei einer Temperatur ϑ_2 berechnen. Eine Vereinfachung erhalten wir noch, wenn wir festlegen, daß die Länge l_1 stets bei $0 \text{ } ^\circ\text{C}$ gemessen wird.

Aus den beiden Gleichungen

$$\Delta l = l_2 - l_1, \quad \Delta l = a \cdot l_1 \cdot \Delta \vartheta$$

erhalten wir

$$l_2 - l_1 = \alpha \cdot l_1 \cdot \Delta \vartheta \quad (2-6)$$

und nach Umstellung

$$l_2 = l_1 + (\alpha \cdot l_1 \cdot \Delta \vartheta) = l_1 \cdot (1 + \alpha \cdot l_1 \cdot \Delta \vartheta). \quad (2-7)$$

Die Temperaturdifferenz $\Delta \vartheta$ ist $\vartheta_2 - \vartheta_1$. Wenn wir ϑ_1 , wie vereinbart, als $0 \text{ } ^\circ\text{C}$ wählen und mit ϑ_0 bezeichnen, so gilt

$$\Delta \vartheta = \vartheta_2 - \vartheta_1 = \vartheta_2 - 0 = \vartheta_2 \quad (2-8)$$

und wir können schreiben:

$$l_2 = l_0 \cdot (1 + \alpha \cdot \vartheta_2). \quad (2-9)$$

Dies gilt für jede beliebige Temperatur ϑ_2 , die wir daher einfach mit ϑ be-

zeichnen können; die Länge l_2 bei ϑ nennen wir zweckmäßigerweise l_ϑ und unsere neue Formel lautet:

$$l_\vartheta = l_0 \cdot (1 + \alpha \cdot \vartheta). \quad (2-10)$$

Beispiel: Eine Eisenbahnschiene hat bei 0°C eine Länge von 20 m. Um wieviel mm dehnt sie sich bei Erwärmung auf 40°C aus und um wieviel mm verkürzt sie sich bei Abkühlung auf -20°C ?

Für α verwenden wir α_{Fe} mit $12 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Nach (2-9) gilt

$$\begin{aligned} l_{40} &= l_0 \cdot (1 + \alpha \vartheta) \\ &= 20 \text{ m} \cdot (1 + 12 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} \cdot 40 \text{ }^\circ\text{C}) \\ &= 20 \text{ m} \cdot (1 + 4,8 \cdot 10^{-4}) \\ &= 20 \text{ m} \cdot 1,00048 \\ &= 20,0096 \text{ m} \end{aligned}$$

Das bedeutet eine Verlängerung um $0,0096 \text{ m} = 9,6 \text{ mm}$. Ebenso läßt sich die Schrumpfung bei Abkühlung auf -20°C berechnen:

$$\begin{aligned} l_{-20} &= l_0 \cdot (1 + \alpha \vartheta) \\ &= 20 \text{ m} \cdot (1 + 12 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} \cdot (-20 \text{ }^\circ\text{C})) \\ &= 20 \text{ m} \cdot (1 - 2,4 \cdot 10^{-4}) \\ &= 19,9952 \text{ m} \end{aligned}$$

Die Verkürzung beträgt $(20 - 19,9952) \text{ m} = 0,0048 \text{ m} = 4,8 \text{ mm}$.

2.1.2 Volumenvergrößerung

Die durch Erwärmung bedingte Ausdehnung erfolgt nicht nur der Länge nach, das gesamte Volumen des Körpers vergrößert sich. Im Fall eines Stabes ist die Änderung des Umfangs sehr klein im Vergleich zur Längenänderung. Anders verhält es sich bei einer Kugel oder einem Würfel: dort ist die Vergrößerung in allen Richtungen gleich groß.

Dem linearen Ausdehnungskoeffizienten α entspricht hier der räumliche Ausdehnungskoeffizient γ . Die Volumenvergrößerung ΔV z. B. eines Würfels ergibt sich zu $l_2^3 - l_1^3$. Dabei ist l_2 oben $l_1 \cdot (1 + \alpha \cdot \Delta\vartheta)$.

$$\begin{aligned} \Delta V &= V_2 - V_1 \\ &= l_2^3 - l_1^3 \\ &= [l_1 \cdot (1 + \alpha \cdot \Delta\vartheta)]^3 - l_1^3 \\ &= (l_1 + l_1 \cdot \alpha \cdot \Delta\vartheta)^3 - l_1^3 \\ &= l_1^3 + 3 \cdot l_1^2 \cdot l_1 \cdot \alpha \cdot \Delta\vartheta + 3 \cdot l_1 \cdot l_1^2 \cdot \alpha^2 \cdot \Delta\vartheta^2 + l_1^3 \cdot \alpha^3 \cdot \Delta\vartheta^3 - l_1^3 \\ &= 3 l_1^3 \cdot \alpha \cdot \Delta\vartheta + 3 l_1^3 \cdot \alpha^2 \cdot \Delta\vartheta^2 + l_1^3 \cdot \alpha^3 \cdot \Delta\vartheta^3 \quad (2-11) \end{aligned}$$

Da der sehr kleine Zahlenwert von α bei den Potenzierungen im zweiten und dritten Summanden noch kleiner wird (z. B. ist für Kupfer $\alpha = 17 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ und $\alpha^3 = 5 \cdot 10^{-15} \text{ }^\circ\text{C}^{-3}$), können diese Summanden vernachlässigt werden und wir erhalten

$$\Delta V \approx l_1^3 \cdot 3\alpha \cdot \Delta \vartheta = V_1 \cdot 3\alpha \cdot \Delta \vartheta, \quad (2-12)$$

woran man sieht, daß der Volumenausdehnungskoeffizient

$$\gamma \approx 3\alpha \quad (2-13)$$

ist. Ferner geht aus der Rechnung hervor, daß die Gleichungen für die Volumenänderung die gleiche Form haben wie diejenigen für die Längenänderung:

$$\Delta V = \gamma \cdot V_1 \cdot \Delta \vartheta \quad (2-14)$$

$$V_2 = V_1 \cdot (1 + \gamma \cdot \Delta \vartheta), \quad (2-15)$$

und mit $\vartheta_1 = 0 \text{ °C} =: \vartheta_0$, $\vartheta_2 = \vartheta$ sowie $V_2 = V_\vartheta$ erhalten wir

$$V_\vartheta = V_0 \cdot (1 + \gamma \cdot \vartheta). \quad (2-16)$$

Beispiel: Ein Glasgefäß zur genauen Volumenmessung hat bei 18 °C ein Volumen von 50 cm³. Welches Volumen hat eine eingefüllte Flüssigkeit, wenn sie bei 50 °C bis zur Meßmarke steht?

Die Berechnung erfolgt nach Gleichung (2-15), wobei auch (2-13) anzuwenden ist:

$$\begin{aligned} V_{50} &= V_{18} \cdot (1 + \gamma_{\text{Glas}} \cdot \Delta \vartheta) \\ &= V_{18} \cdot (1 + 3\alpha_{\text{Glas}} \cdot \Delta \vartheta) \\ &= 50 \text{ cm}^3 \cdot (1 + 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ °C}^{-1} \cdot 32 \text{ °C}) \\ &\approx 50,04 \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

Dies ist das Volumen des Gefäßes nach der Erwärmung, und damit auch das Volumen der eingefüllten Flüssigkeit.

2.2 Die Ausdehnung von Flüssigkeiten

Für das Verhalten von Flüssigkeiten bei Temperaturänderung gelten die gleichen Gesetze wie bei festen Körpern:

$$\Delta V = \gamma \cdot V_1 \cdot \Delta \vartheta \quad (2-14)$$

$$V_2 = V_1 \cdot (1 + \gamma \cdot \Delta \vartheta) \quad (2-15)$$

und mit $\vartheta_1 = 0 \text{ °C} =: \vartheta_0$, $V_2 = V_\vartheta$ erhalten wir wieder (2-16)

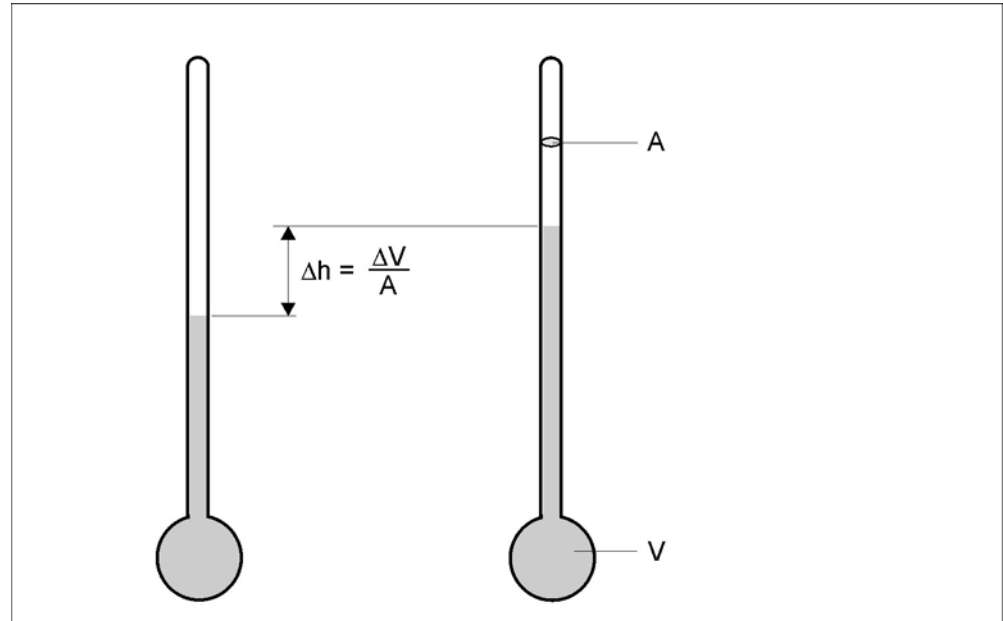
$$V_\vartheta = V_0 \cdot (1 + \gamma \cdot \vartheta). \quad (2-16)$$

Der Unterschied zu den festen Körpern liegt in den wesentlich höheren Ausdehnungskoeffizienten, wie folgende Tabelle zeigt:

DAS THERMISCHE VERHALTEN FESTER
UND FLÜSSIGER KÖRPER

$$\begin{aligned} \gamma_{\text{Cu}} &= 5,1 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} & \gamma_{\text{Hg}} &= 18 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \\ \gamma_{\text{Fe}} &= 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} & \gamma_{\text{Wasser}} &= 20 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \\ \gamma_{\text{Glas}} &= 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} & \gamma_{\text{Alkohol}} &= 110 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \end{aligned}$$

Beispiel: Wie lang ist der Skalenteil für 1 °C bei einem Quecksilberthermometer, dessen Kugel ein Volumen von 0,6 cm³ und dessen Kapillare einen Innendurchmesser von 0,4 mm hat?



Der Höhenunterschied bei einer Erwärmung ist aus der Volumenänderung der zylindrischen Kapillare zu berechnen:

$$\Delta h = \frac{\Delta V}{\pi r^2}$$

Bei der Berechnung der Volumenänderung ΔV ist zu beachten, dass sich sowohl das Glas als auch das Quecksilber ausdehnen. Die Bildung des zusätzlichen Quecksilbervolumens ΔV_{Hg} in der Kapillare hat ihre Ursache darin, daß das Quecksilber aus der Kugel austritt. Da sich aber das Volumen der Kugel auch vergrößert, und zwar um ΔV_{Glas} , steigt nicht das Volumen ΔV_{Hg} in die Kapillare, sondern nur $\Delta V = \Delta V_{\text{Hg}} - \Delta V_{\text{Glas}}$:

$$\begin{aligned} \Delta V &= \Delta V_{\text{Hg}} - \Delta V_{\text{Glas}} \\ &= (V \cdot \gamma_{\text{Hg}} \cdot \Delta \vartheta) - (V \cdot \gamma_{\text{Glas}} \cdot \Delta \vartheta) \\ &= V \cdot \Delta \vartheta \cdot (\gamma_{\text{Hg}} - \gamma_{\text{Glas}}) \\ &= 0,6 \text{ cm}^3 \cdot 1 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot (18 - 2,5) \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \\ &= 9,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

In die erste Formel eingesetzt, ergibt sich

DAS THERMISCHE VERHALTEN FESTER
UND FLÜSSIGER KÖRPER

$$\begin{aligned}\Delta h &= \frac{9,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3}{\pi \cdot (0,02 \text{ cm})^2} \\ &= \frac{9,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3}{\pi \cdot 4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2} \\ &= 0,074 \text{ cm} = 0,74 \text{ mm}\end{aligned}$$

Innerhalb gewisser Grenzen⁶ steigt das Volumen der meisten Flüssigkeiten linear mit der Temperatur; Wasser weicht von diesem Verhalten ab und hat bei 4 °C die größte Dichte, also das kleinste Volumen. Man nennt dies die *Anomalie des Wassers* (siehe Kapitel 5).

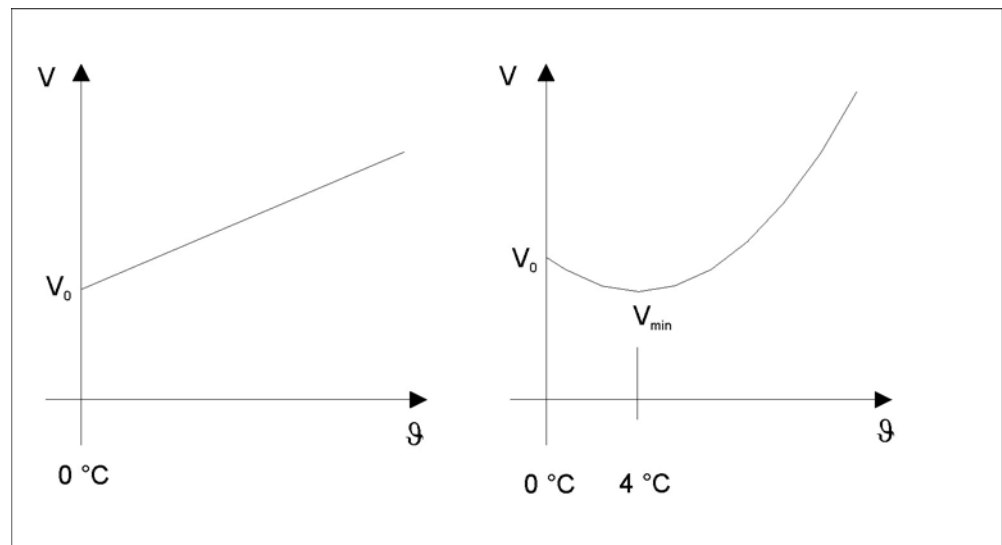


Abbildung 2-2: Bei Wasser wächst das Flüssigkeitsvolumen nicht linear mit der Temperatur

⁶ Der Ausdehnungskoeffizient ist auch temperaturabhängig, so daß die Volumenänderung nicht genau linear mit der Temperatur steigt.

Das thermische Verhalten der Gase

- 3.1 Die Gesetze von Boyle-Mariotte und Gay-Lussac
- 3.2 Die absolute Temperatur
- 3.3 Die allgemeine Gasgleichung

3.1 Die Gesetze von Boyle-Mariotte und Gay-Lussac

Das thermische Verhalten der Gase hängt neben der Temperatur auch stark vom Druck ab, der seinerseits wieder temperaturabhängig ist.

Bei der Untersuchung der Zusammenhänge zwischen Volumen, Temperatur und Druck verfährt man daher so, daß je eine dieser drei Größen konstant gehalten wird.

1. Bei der wechselseitigen Abhängigkeit von Druck und Volumen wird die Temperatur konstant gehalten. Man nennt die eine *isotherme Zustandsänderung*.
2. Entsprechend wird bei der Untersuchung der Abhängigkeit des Volumens von der Temperatur (also bei der Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten) verfahren, wobei der Druck konstant bleibt. Dies ist eine *isobare Zustandsänderung*.
3. Die Abhängigkeit des Drucks von der Temperatur wird bei konstantem Volumen, bei *isochorer Zustandsänderung*, untersucht.

3.1.1 Druck und Volumen

Verringert man bei konstanter Temperatur das Volumen eines Gases (Kompression), so steigt sein Druck. Dies ist mit einer Fahrradpumpe leicht nachzuvollziehen: verringert man durch Hineindrücken des Kolbens das Volumen im Pumpenzylinder, kann man den steigenden Druck unmittelbar spüren. (Das Hineindrücken des Kolbens muß dabei allerdings langsam erfolgen, damit Temperatur gleichbleibt.)

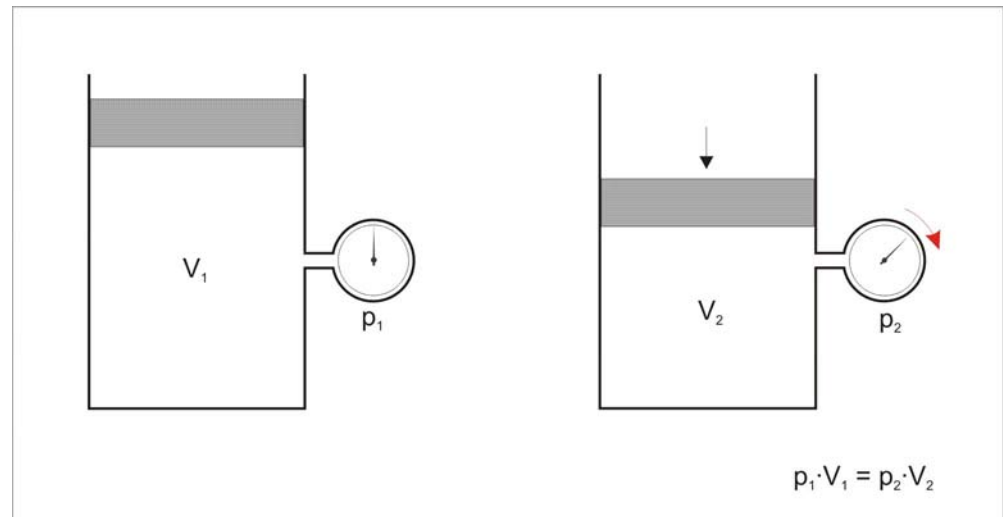


Abb.3-1: Versuch zum Boyle-Mariotteschen Gesetz

Eine solche isotherme Messung von Druck und Volumen zeigt, daß das Produkt aus beiden konstant ist. Dies ist das *Gesetz von Boyle und Mariotte*⁷:

Bei konstanter Temperatur ist das Produkt aus Druck und Volumen konstant:

$$p \cdot V = \text{const bei } \vartheta = \text{const} \quad (3-1)$$

oder

$$p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2. \quad (3-2)$$

Umstellung der Gleichung (3-1) liefert

$$p = \frac{\text{const}}{V} \text{ bei } \vartheta = \text{const}, \quad (3-3)$$

d. h. Druck und Volumen eines abgeschlossenen Gases sind bei konstanter Temperatur umgekehrt proportional.

$$p \sim V^{-1} \text{ bei } \vartheta = \text{const}. \quad (3-4)$$

Die graphische Darstellung dieses Gesetzes zeigt eine Hyperbel:

⁷ Robert Boyle, 1627-1691, Edme Mariotte, 1620-1684

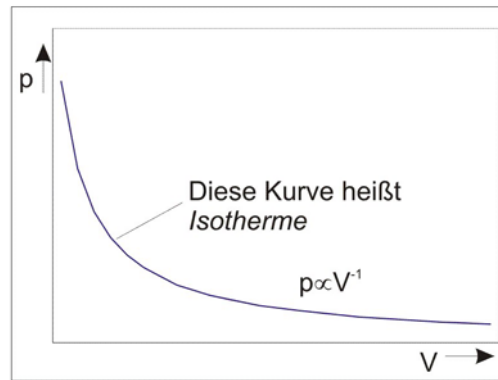


Abb.3-2: Das Boyle-Mariottesche Gesetz

3.1.2 Abhängigkeit des Volumens von der Temperatur

In der Abbildung ist eine Anordnung zur Messung der Volumenänderung bei Temperaturerhöhung und konstantem Druck dargestellt: ein gasgefüllter Rundkolben wird im Wasserbad erwärmt. Das Gas dehnt sich aus und verschiebt einen Quecksilbertropfen in der mit einer Skala versehene Kapillare. Der Quecksilbertropfen stellt sich so ein, daß der Gasdruck konstant bleibt: er ist stets gleich dem äußeren Luftdruck.

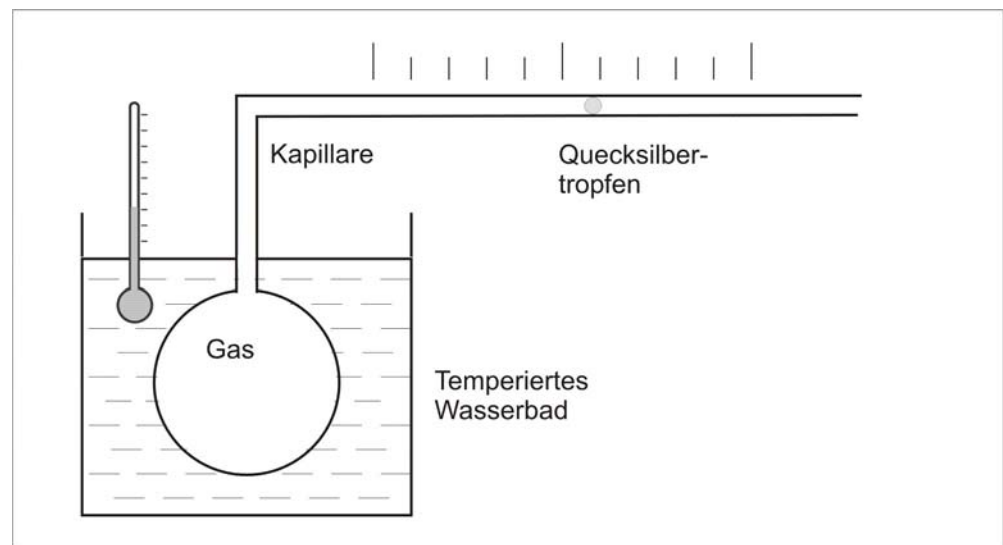


Abb.3-3: Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten eines Gases

Das Ergebnis solcher Messungen der Volumenzunahme bei steigender Temperatur, also des Ausdehnungskoeffizienten γ , zeigen:

Der Ausdehnungskoeffizient ist für alle Gase annähernd gleich: er beträgt $1/273 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (oder $3,663 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$).

Man kann es auch so formulieren:

Das Volumen eines Gases erhöht sich bei konstantem Druck und Erwärmung um 1°C um $1/273$ des Volumens bei 0°C .

Analog zu den Überlegungen in Kapitel 2 gilt

$$\Delta V = \gamma \cdot V_1 \cdot \Delta \vartheta \text{ und } V_\vartheta = V_0 \cdot (1 + \gamma \cdot \vartheta),$$

wobei V_ϑ das Gasvolumen bei der Temperatur ϑ und V_0 das bei 0°C ist. Setzt man γ ein, so erhält man das *erste Gesetz von Gay-Lussac*⁸.

$$V_\vartheta = V_0 \cdot \left(1 + \frac{1}{273} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} \cdot \vartheta\right) \text{ bei } p = \text{const} \quad (3-5)$$

Volumen und Temperatur stehen also in linearem Zusammenhang, die Steigung der zugehörigen Geraden ist $V_0/273$:

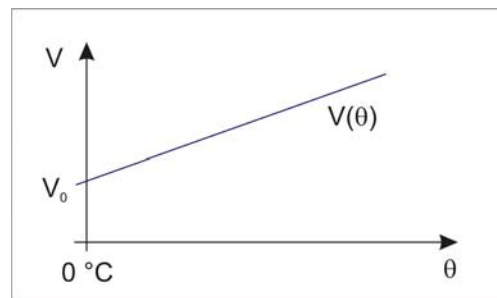


Abb. 3-4: Das Volumen steigt linear mit der Temperatur

3.1.3 Abhängigkeit des Drucks von der Temperatur

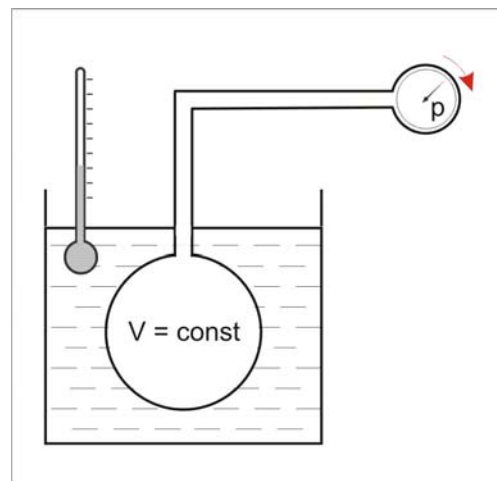


Abb. 3-5: Messung der Druckänderung

Die Messung zeigt: Der Druck eines Gases erhöht sich bei konstantem Volumen und Erwärmung um 1°C um $1/273$ des Drucks bei 0°C . Die Gleichung für die Temperaturabhängigkeit des Drucks ergibt sich daher auch analog zu Gleichung 3-5. Dies ist das *zweite Gesetz von Gay-Lussac*:

⁸ Louis Joseph Gay-Lussac, 1778-1850

$$p_\vartheta = p_0 \cdot \left(1 + \frac{1}{273^\circ\text{C}} \cdot \vartheta\right) \text{ bei } V = \text{const.} \quad (3-6)$$

Auch Druck und Temperatur stehen also in linearem Zusammenhang, die Steigung der entsprechenden Geraden ist $p_0/273$.

3.2 Die absolute Temperatur

Die Ausdehnungskoeffizienten der verschiedenen Gase unterscheiden sich nur geringfügig, bei niedrigen Temperaturen und hohen Drücken haben die Unterschiede jedoch deutliche Auswirkungen. Dies hängt unter anderem mit der Größe der Gasmoleküle sowie ihren Wechselwirkungen untereinander zusammen. Diese *realen Gase* verhalten sich also nicht unter allen Bedingungen gemäß den Gay-Lussacschen Gesetzen. Das Modell eines Gases, das sich stets diesen Gesetzen entsprechend verhält, nennt man *ideales Gas*. Das Verhalten fast aller realen Gase läßt sich unter normalen Umweltbedingungen jedoch mit den für ideale Gase geltenden Gesetzen betrachten.

Verlängert man die Gerade aus Abb. 3-4 nach links, so erhält man nach Gl. 3-5 bei -273°C

$$V_{-273^\circ\text{C}} = V_0 \cdot \left(1 + \frac{-273^\circ\text{C}}{273^\circ\text{C}}\right) = V_0 \cdot (1-1) = 0 \quad (3-7)$$

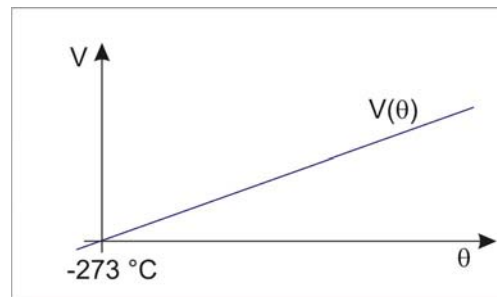


Abb. 3-6: Extrapolation der Temperaturabhängigkeit des Volumens

Das Einsetzen von Temperaturen unter -273°C in Gl. 3-5 würde zu negativen Volumina führen. Eine Temperatur von -273°C läßt sich nicht unterschreiten, man spricht hier vom *absoluten Nullpunkt*.

Auf den absoluten Nullpunkt bezogene Messungen liefern die *absolute* oder *thermodynamische Temperatur*, die mit T bezeichnet wird. Ihre Einheit ist das Kelvin (K):

$$[T] = 1 \text{ K.} \quad (3-8)$$

Am absoluten Nullpunkt herrscht die thermodynamische Temperatur $T = 0 \text{ K}$.

Nun sind wir unabhängig von willkürlich gewählten Fixpunkten und definieren:

Steigt die Temperatur bei konstantem Druck so an, daß sich ein ideales

Gas um 1/273 seines Volumens bei 273 K ausdehnt, so beträgt die Temperaturerhöhung 1 Kelvin.

Die Temperaturdifferenz $\Delta\vartheta = 1\text{ }^\circ\text{C}$ ist gleich der Temperaturdifferenz der absoluten Temperatur $\Delta T = 1\text{ K}$. Für Temperaturunterschiede gilt also $\Delta T = \Delta\vartheta$, $1\text{ K} = 1\text{ }^\circ\text{C}$.

Für die Umrechnung von der Celsius-Skala in die Kelvin Skala gilt:

$$T = \vartheta \cdot \frac{\text{K}}{^\circ\text{C}} + 273\text{ K} \quad (3-9)$$

und umgekehrt

$$\vartheta = T \cdot \frac{^\circ\text{C}}{\text{K}} - 273\text{ }^\circ\text{C}, \quad (3-10)$$

wobei ϑ die Celsius- und T die absolute Temperatur ist.

3.3 Die allgemeine Gasgleichung

3.3.1 Die Gesetze von Gay-Lussac

Eine handlichere Fassung des ersten Gesetzes von Gay-Lussac erhalten wir, wenn wir statt der Celsius-Temperatur die absolute Temperatur einsetzen⁹:

$$\begin{aligned} V_T &= V_{273} \cdot \left(1 + \frac{\vartheta}{273^\circ\text{C}}\right) \\ &= V_{273} \cdot \frac{273^\circ\text{C} + \vartheta}{273^\circ\text{C}} \\ &= V_{273} \cdot \frac{T}{273^\circ\text{C}} \\ &= V_{273} \cdot \frac{T}{273\text{ K}} \end{aligned} \quad (3-11)$$

Dabei ist T die in Kelvin angegebene absolute Temperatur. Damit kann man nun das *erste Gesetz von Gay-Lussac* einfacher formulieren:

$$\boxed{V_T = V_{273} \cdot \frac{T}{273\text{ K}} \quad \text{für } p = \text{const.}} \quad (3-12)$$

Da der Quotient $V_{273} / 273\text{ K}$ konstant ist, gilt unter isobaren Bedingungen

⁹ Da das Volumen des Gases bei einer gegebenen Temperatur unabhängig von der Temperaturskala ist, können wir statt V_ϑ auch V_T und statt V_0 (für $0\text{ }^\circ\text{C}$) auch V_{273} (für 273 K) schreiben.

$$V_T = \text{const} \cdot T, \quad (3-13)$$

das Volumen des idealen Gases ist also proportional der absoluten Temperatur:

$$V \propto T \text{ für } p = \text{const} \quad (3-14)$$

oder

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \text{ für } p = \text{const} \quad (3-15)$$

Die graphische Darstellung zeigt eine am absoluten Nullpunkt beginnende Gerade:

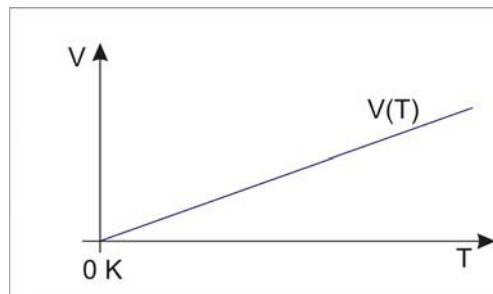


Abb. 3-7: Das Gay-Lussacsche Gesetz

Eine analoge Rechnung mit dem *zweiten Gesetz von Gay-Lussac* zeigt:

$$p_T = p_{273} \cdot \frac{T}{273K} \text{ für } V = \text{const.} \quad (3-16)$$

bzw.

$$p \propto T \text{ für } V = \text{const}, \quad (3-17)$$

oder

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2} \text{ für } V = \text{const.} \quad (3-18)$$

3.3.2 Die allgemeine Gasgleichung

Wir betrachten ein Gas mit dem Volumen V_1 bei einem Druck p_1 und einer Temperatur T_1 . Diesen Zustand nennen wir den wir Zustand 1 des Gases, der durch die Größen

$$T_1, p_1, V_1$$

definiert ist. Eine isotherme Kompression führt zu einem Zustand 1': das Volumen verringert sich V_1 auf V_2 , für die Temperatur gilt $T_1' = T_1$. Nach Boyle-Mariotte erhöht sich der Druck p_1 auf den Druck p_1' :

$$p_1' = \frac{p_1 \cdot V_1}{V_2}. \quad (3-19)$$

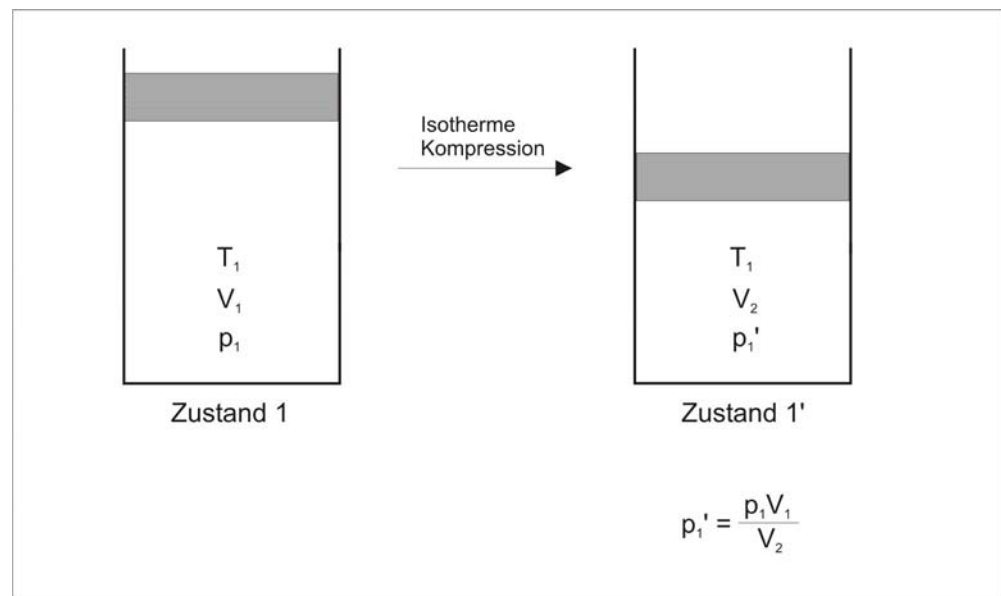


Abb. 3-8: Übergang vom Zustand 1 in den Zustand 1'

Nun erhöhen wir bei konstantem Volumen die Temperatur von T_1 auf T_2 und nennen dies den Zustand 2. Das Volumen V_2 ist gleichgeblieben und die Erwärmung bewirkt nach dem zweiten Gesetz von Gay-Lussac

$$\frac{p_2}{p_1'} = \frac{T_2}{T_1}$$

eine Druckerhöhung. Der Druck im Zustand 2 ist also

$$p_2 = \frac{p_1' \cdot T_2}{T_1}. \quad (3-20)$$

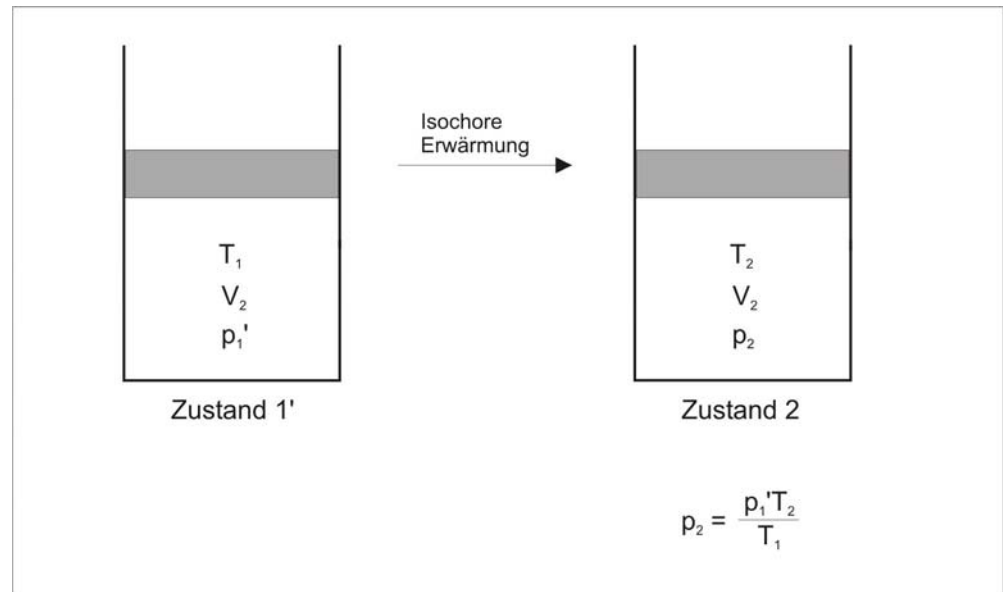


Abb. 3-9: Übergang vom Zustand 1' in den Zustand 2

Setzen wir in (3-20) für p_1' die rechte Seite von Gleichung (3-19) ein, erhalten wir

$$p_2 = \frac{p_1' \cdot T_2}{T_1} = \frac{p_1 \cdot V_1}{V_2} \cdot \frac{T_2}{T_1} \quad (3-21)$$

Sortierung der Größen nach den Zuständen 1 und 2 liefert uns

$$\frac{p_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{p_2 \cdot V_2}{T_2} \quad (3-22)$$

Das formulieren wir als

$$\frac{p \cdot V}{T} = \text{const.} \quad (3-23)$$

Dies ist die *allgemeine Gasgleichung*. In Worten:

Wenn sich Druck, Temperatur und Volumen einer abgeschlossenen Gasmenge ändern, bleibt der Ausdruck pV/T konstant.

Dieser konstante Wert C ist der Stoffmenge n des Gases proportional: $C \propto n$. Die Proportionalitätskonstante heißt *allgemeine Gaskonstante* R . Es ist

$$R = 8,32 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

und mit $C = nR$ schreiben wir¹⁰

¹⁰ Gelegentlich wird nicht $pV/T = \text{const.}$, sondern $pV/T = nR$ als *allgemeine Gasgleichung* bezeichnet.

$$\frac{p \cdot V}{T} = nR \quad (3-24)$$

Zusammenfassung

Das Boyle-Mariottesche Gesetz sagt aus, daß bei konstanter Temperatur das Produkt aus Druck und Volumen konstant ist.

$$p \cdot V = \text{const} \quad \text{bei } T = \text{const}$$

Das erste Gesetz von Gay-Lussac besagt, daß das Volumen des idealen Gases bei konstantem Druck proportional zur absoluten Temperatur ist:

$$V \propto T \quad \text{bei } p = \text{const}$$

Das zweite Gesetz von Gay-Lussac besagt, daß der Druck des idealen Gases bei konstantem Volumen proportional zur absoluten Temperatur ist:

$$P \propto T \quad \text{bei } V = \text{const}$$

Die allgemeine Gasgleichung stellt die Beziehung zwischen Druck, Volumen und Temperatur dar:

$$p \cdot V / T = \text{const.}$$

Wärmemenge und Wärmekapazität

4.1 Die Energieerhaltung

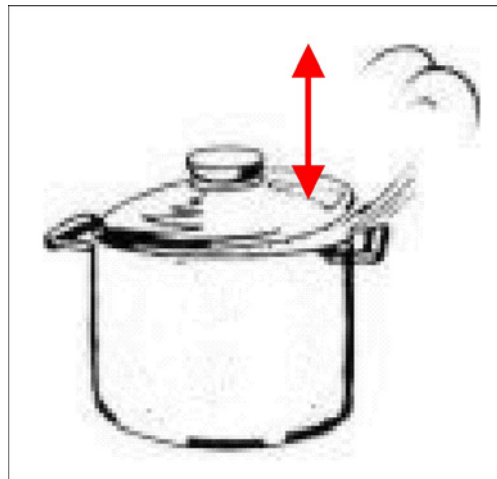
4.2 Die Wärmemenge

4.3 Die Wärmekapazität

4.4 Wärmeaustausch

4.5 Kalorimetrie

4.1 Die Energieerhaltung



Küchenphysik: Der Deckel eines Kochtopfs mit siedendem Wasser wird vom Dampf angehoben. Unter dem Kochtopf wird der Heizplatte elektrische Energie zugeführt, die entstehende Wärme bringt das Wasser zum Sieden, der Dampf verrichtet dann mechanische Arbeit am Deckel. Zwischen der elektrischen Energie und der mechanischen Arbeit liegt als weitere Energieform die Wärme.

Abb. 4-1: Wärme leistet Arbeit

Wärme ist eine Energieform.

Der am Topfdeckel gezeigte Effekt läßt sich in sogenannten Wärmekraftmaschinen technisch nutzen: die in heißen Stoffen, z. B. in verbranntem Benzin-Luft-Gemisch (Automotor) oder überhitztem Wasserdampf (Dampfmaschine) enthaltene Wärmeenergie wird in mechanische Energie umgewandelt.

In der Mechanik wurde bereits gezeigt, daß Energie weder aus dem Nichts entstehen noch verschwinden, sondern nur in andere Energieformen umgewandelt werden kann. Dies gilt für jede Art von Energie, auch für die hier behandelte Wärmeenergie. Der *Satz von der Erhaltung der Energie* gilt nicht nur für die mechanische Energie, daher formulieren wir ihn allgemeiner:

Bei keinem physikalischen Vorgang kann Energie erzeugt oder vernichtet werden. Die verschiedenen Energiearten können aber ineinander umgewandelt werden.

4.2 Die Wärmemenge

Um die Temperatur eines Körpers zu erhöhen, benötigt man Energie. Diese, dem Körper zugeführte Energie nennt man *Wärmemenge*¹¹ Q , ihre Einheit ist die Energieeinheit 1 Joule.

$$[Q] = 1 \text{ J} \quad (4-1)$$

Früher war die Einheit der Wärmemenge die *Kalorie* (cal); das ist die Energie, die 1 g Wasser bei Erwärmung um 1 °C aufnimmt. Für die Umrechnung gilt:

$$1 \text{ cal} = 4,19 \text{ J}. \quad (4-2)$$

4.3 Die Wärmekapazität

Die Wärmemenge, d. h. die Energie, die einem Körper zugeführt werden muß, um seine Temperatur um ΔT zu erhöhen, ist proportional der Temperaturerhöhung:

$$Q \sim \Delta T. \quad (4-3)$$

Der Proportionalitätsfaktor ist eine stoffabhängige Größe: bei verschiedenen Stoffen braucht man verschieden große Wärmemengen, um die gleiche Temperaturerhöhung zu erreichen. Dieser Proportionalitätsfaktor heißt die *Wärmekapazität* eines Stoffes und wird mit C abgekürzt. Damit gilt

$$Q = C \cdot \Delta T. \quad (4-4)$$

Die Einheit der Wärmekapazität ergibt sich zu

$$[C] = \frac{[Q]}{[\Delta T]} = \frac{1 \text{ J}}{1 \text{ K}} \quad (4-5)$$

Die Wärmekapazität eines Körpers ist die Wärmemenge, die benötigt wird, um seine Temperatur um 1 K zu erhöhen.

Neben der Temperaturdifferenz ΔT die erforderliche Wärmemenge auch von

¹¹ Diese Bezeichnung stammt noch aus der Zeit, als man die Phänomene mittels eines mengenmäßig erfaßbaren "Wärmestoffs" ("Phlogiston" oder "Caloricum") zu erklären versuchte.

der Masse m des Körpers abhängig:

$$Q \sim m \cdot \Delta T. \quad (4-6)$$

Den Proportionalitätsfaktor bezeichnen wir mit c , so daß wir

$$Q = c \cdot m \cdot \Delta T \quad (4-7)$$

erhalten. Vergleichen wir dies mit $Q = C \cdot \Delta T$, so sehen wir, daß

$$C = c \cdot m \quad (4-8)$$

ist. Damit erhalten wir die Definition der *spezifischen Wärmekapazität* c :

$$c = \frac{C}{m} = \frac{Q}{m \cdot \Delta T} \quad (4-9)$$

mit der Einheit

$$[c] = \frac{1 \text{ J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \quad (4-10)$$

Die spezifische Wärmekapazität eines Stoffes ist die Wärmemenge, die benötigt wird, um 1 kg des Stoffes um 1 K zu erwärmen.

Eine Tabelle spezifischer Wärmekapazitäten befindet sich in Abschnitt 5.3.

Beispiel: Ein mit 1 L Wasser gefüllter Kupfertopf der Masse $m_{\text{Cu}} = 400 \text{ g}$ wird von $20 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $100 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Welche Wärmemenge ist dazu notwendig? Die spezifischen Wärmekapazitäten sind

$$c_{\text{Wasser}} = 4190 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \quad c_{\text{Cu}} = 385 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Die Gesamtwärmemenge setzt sich zusammen aus der für die Erwärmung des Wassers und der für die Erwärmung des Kupfers erforderlichen Energie:

$$\begin{aligned} Q &= Q_W + Q_{\text{Cu}} \\ &= m_W \cdot c_W \cdot \Delta T + m_{\text{Cu}} \cdot c_{\text{Cu}} \cdot \Delta T \\ &= \Delta T \cdot (m_W \cdot c_W + m_{\text{Cu}} \cdot c_{\text{Cu}}) \\ &= 80 \text{ K} \cdot (1 \text{ kg} \cdot 4190 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} + 0,4 \text{ kg} \cdot 385 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \\ &= 80 \text{ K} \cdot \left(4190 \frac{\text{J}}{\text{K}} + 4344 \frac{\text{J}}{\text{K}}\right) \\ &= 347,5 \text{ kJ} \end{aligned}$$

In mechanische Arbeit umgerechnet könnte man mit dieser Energie eine Masse von 1 kg um ca. 35 km anheben!

4.4 Wärmeaustausch

Wenn zwei Körper mit verschiedenen Temperaturen so miteinander in Kontakt gebracht werden, daß sie Wärmeenergie austauschen, geht dieser Austausch solange vonstatten, bis beide Körper dieselbe Temperatur angenommen haben. Beide Körper enthalten dann die gleiche Wärmemenge.

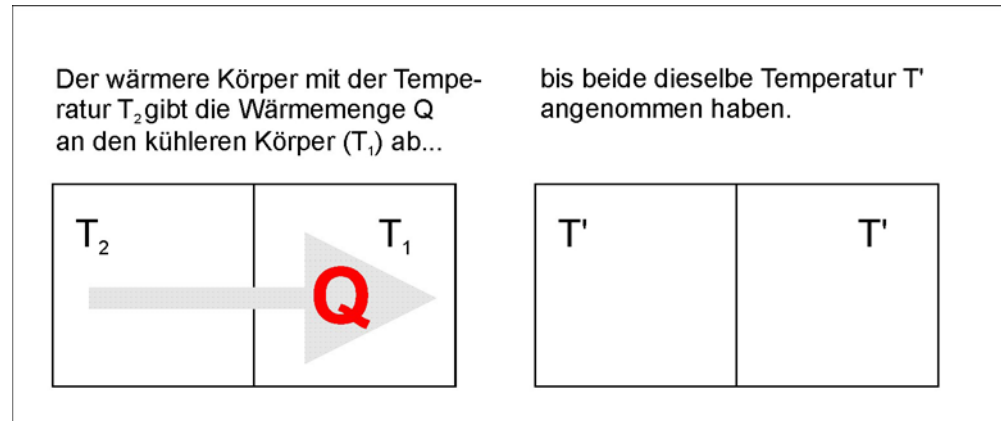


Abb. 4-2: Wärmeaustausch

Dabei muß der sich abkühlende Körper genau soviel Energie abgeben, wie der sich erwärmende aufnimmt.¹²

Wenn Körper, die verschiedene Ausgangstemperaturen haben, in Wärmekontakt gebracht werden und kein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfindet, ist die vom wärmeren Körper abgegebene Wärmemenge Q_{ab} gleich der vom kälteren Körper aufgenommenen Wärmemenge Q_{auf} :

$$Q_{ab} = Q_{auf} \quad (4-11)$$

Beispiel: Es werden 500 g Wasser von 90 °C mit 100 g Wasser von 30 °C gemischt. Wie groß ist die Temperatur der Mischung?

Das heißer Wasser gibt genau soviel Wärme ab, wie das kalte Wasser aufnimmt:

$$Q_{ab} = Q_{auf}$$

$Q = m \cdot c \cdot \Delta T$ kann wegen $\Delta T = \Delta \vartheta$ auch als $Q = m \cdot c \cdot \Delta \vartheta$ formuliert werden, damit schreiben wir die letzte Gleichung mit den Indizes W für das wärmere und K für das kältere Wasser als

$$m_W \cdot c \cdot \Delta \vartheta_1 = m_K \cdot c \cdot \Delta \vartheta_2.$$

Die Temperaturdifferenzen sind die Unterschiede zwischen den ursprünglichen Ausgangstemperaturen und der gemeinsamen Endtemperatur der Mischung ϑ_M :

¹² Das funktioniert allerdings nur, wenn kein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfindet, weil dann der heißere Körper einen Teil seiner Energie an die Umgebung abgibt, statt sie auf den kälteren zu übertragen. Entsprechendes gilt natürlich umgekehrt: der kältere Körper entnimmt der Umgebung Wärme.

WÄRMEMENGE UND WÄRMEKAPAZITÄT

$$\Delta \vartheta_1 = \vartheta_W - \vartheta_M \text{ und } \Delta \vartheta_2 = \vartheta_M - \vartheta_K$$

Nach Kürzen von c erhalten wir

$$\begin{aligned} m_W \cdot (\vartheta_W - \vartheta_M) &= m_K \cdot (\vartheta_M - \vartheta_K) \\ \Leftrightarrow m_W \cdot \vartheta_W - m_W \vartheta_M &= m_K \cdot \vartheta_M - m_K \cdot \vartheta_K \\ \Leftrightarrow m_W \cdot \vartheta_M + m_K \cdot \vartheta_M &= m_K \cdot \vartheta_K + m_W \cdot \vartheta_W \\ \Leftrightarrow \vartheta_M \cdot (m_W + m_K) &= m_K \cdot \vartheta_K + m_W \cdot \vartheta_W \\ \Leftrightarrow \vartheta_M &= \frac{m_K \cdot \vartheta_K + m_W \cdot \vartheta_W}{m_K + m_W} \end{aligned}$$

Einsetzen der Werte aus der Aufgabe liefert

$$\begin{aligned} \vartheta_M &= \frac{100 \text{ g} \cdot 30 \text{ }^\circ\text{C} + 500 \text{ g} \cdot 90 \text{ }^\circ\text{C}}{100 \text{ g} + 50 \text{ g}} \\ &= \frac{(3000 + 45000) \text{ g} \cdot \text{ }^\circ\text{C}}{600 \text{ g}} \\ &= 80 \text{ }^\circ\text{C} \end{aligned}$$

4.5 Kalorimetrie

Die *Kalorimetrie* ist ein Meßverfahren zur Bestimmung der Wärmemenge, die ein Körper bei Temperaturänderung aufnimmt oder abgibt. Daraus läßt sich, wie unten im Beispiel gezeigt, die Wärmekapazität von Körpern bestimmen. Auch die Wärme, die bei physikalischen oder chemischen Prozessen freigesetzt oder benötigt wird, läßt sich damit feststellen.

Das Gerät, mit dem solche Messungen angestellt werden, heißt *Kalorimeter*. Es besteht im wesentlichen aus einem wassergefüllten Behälter, der mit einem Rührer versehen ist, damit das Wasser überall die gleiche Temperatur annimmt (ohne Durchmischung wäre das Wasser oben wärmer als unten). Zur eigentlichen Messung dient ein Thermometer. Der Behälter ist wegen der erforderlichen Wärmeisolierung wie eine Thermosflasche konstruiert oder besteht zumindest aus gut isolierendem Material.

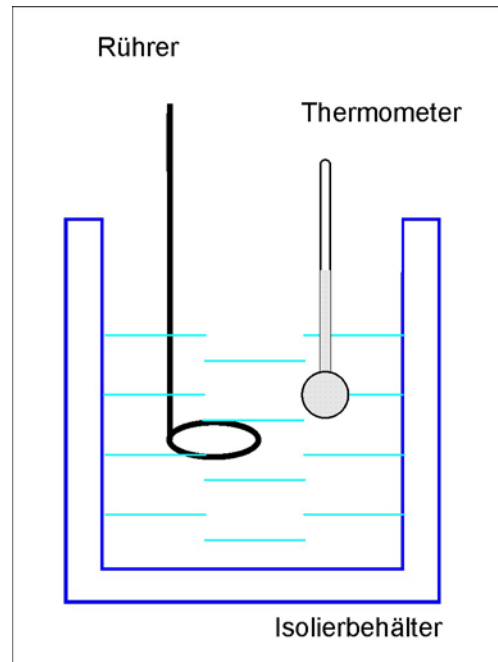


Abb. 4-3: Kalorimeter

Bei der Messung ist zu berücksichtigen, daß der Behälter und das Zubehör des Kalorimeters selbst eine (in der Regel angegebene) Wärmekapazität haben.

Beispiel: Ein Kalorimeter mit der Wärmekapazität $C = 28 \text{ J / K}$ enthält 180 g Wasser der Temperatur 12°C . Bringt man einen zuvor auf 100°C erhitzten Messingblock von 125 g in das Wasser, wird eine Erhöhung der Wassertemperatur auf 17°C gemessen. Wie groß ist die spezifische Wärmekapazität des Messings?

Wie im letzten Beispiel benutzen wir die Gleichung

$$Q_{\text{ab}} = Q_{\text{auf}}$$

Die vom Messing abgegebene Wärme Q_{ab} wird zu Teil an das Wasser und zum Teil an das Kalorimeter abgegeben, so daß gilt:

$$Q_{\text{auf}} = Q_{\text{Wasser}} + Q_{\text{Kalorimeter}}$$

(In der folgenden Berechnung sind m_{M} und c_{M} die Masse und die spezifische Wärmekapazität des Messings, m_{W} und c_{W} die des Wassers, ϑ_1 und ϑ_2 sind die Anfangstemperaturen des Wassers und des Messings, ϑ_{E} ist die nach Beendigung des Wärmeaustausches gemessene Endtemperatur.)

$$\begin{aligned} m_{\text{M}} \cdot c_{\text{M}} \cdot (\vartheta_2 - \vartheta_{\text{E}}) &= m_{\text{W}} \cdot c_{\text{W}} \cdot (\vartheta_{\text{E}} - \vartheta_1) + C \cdot (\vartheta_{\text{E}} - \vartheta_1) \\ &= (m_{\text{W}} \cdot c_{\text{W}} + C) \cdot (\vartheta_{\text{E}} - \vartheta_1) \\ \Rightarrow c_{\text{M}} &= [(m_{\text{W}} \cdot c_{\text{W}} + C) \cdot (\vartheta_{\text{E}} - \vartheta_1)] / [m_{\text{M}} \cdot (\vartheta_2 - \vartheta_{\text{E}})] \end{aligned}$$

Einsetzen der Werte ergibt

$$\begin{aligned} c_{\text{M}} &= [(0,18 \text{ kg} \cdot 4190 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} + 28 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}) \cdot 5\text{K}] / (0,125 \text{ kg} \cdot 83 \text{ K}) \\ &= 377 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

Aggregatzustände

- 5.1 Aggregatzustände und Moleküle
- 5.2 Schmelz- und Verdampfungswärme
- 5.3 Dampfdruck und Siedetemperatur
- 5.4 Die Anomalie des Wassers

Stoffe treten je nach ihrer Temperatur in *fester*, *flüssiger* oder *gasförmiger* Form auf, dies nennt man ihre *Aggregatzustände*. Durch das *Schmelzen* geht ein Stoff vom festen in den flüssigen Zustand über, durch das *Verdampfen* oder *Verdunsten* (wozu auch das *Sieden* gehört) vom flüssigen in den gasförmigen. Umgekehrt geht ein Stoff durch *Kondensieren* vom gasförmigen in den flüssigen Zustand über und durch *Erstarren* vom flüssigen in den festen. Auch ein direkter Übergang vom festen in den gasförmigen Zustand (und umgekehrt) ist möglich, diese Vorgänge heißen *Sublimation* bzw. *Resublimation* und kommen z. B. bei Trockeneis (gefrorenes Kohlendioxid) vor¹³.

5.1 Aggregatzustände und Moleküle

Früher hielt man Wärme für einen Stoff („Phlogiston“ genannt), der vom warmen auf den kalten Körper übergeht. Dies lag nahe, weil die Körper, die Wärme austauschen, einander berühren müssen. Viele Erscheinungen lassen sich mit dieser Theorie aber nicht erklären; heute wissen wir, daß Wärme die Bewegung von Atomen oder Molekülen ist. Den Aggregatzuständen der Körper liegen unterschiedliche Bewegungszustände ihrer Atome oder Moleküle zugrunde.¹⁴

In festen Körpern befinden die Moleküle an festen Orten und bilden eine Gitterstruktur. Zwischen ihnen bestehen starke *Gitter-* oder *Molekularkräfte*, die sie an der Fortbewegung hindern. Die Moleküle sind jedoch nie vollständig in Ruhe, sondern führen Schwingungen um ihre Ruhelage aus. Sie haben eine bestimmte Schwingungsenergie, die gegen die Gitterkräfte aufgebracht wird. Zur Illustration kann man sich vorstellen, daß die Gitterkräfte durch kleine Federn dargestellt werden, an denen durch die Molekülschwingungen Spannarbeit verrichtet wird.

¹³ Bei Normaldruck ist flüssiges CO₂ nicht stabil und verdampft sofort, wobei es dem festen CO₂, dem Trockeneis, Wärme entzieht.

¹⁴ Wir sprechen der Kürze halber nur von den Molekülen, obwohl die Darlegungen auch für Stoffe gelten, die aus Einzelatomen oder Ionen bestehen.

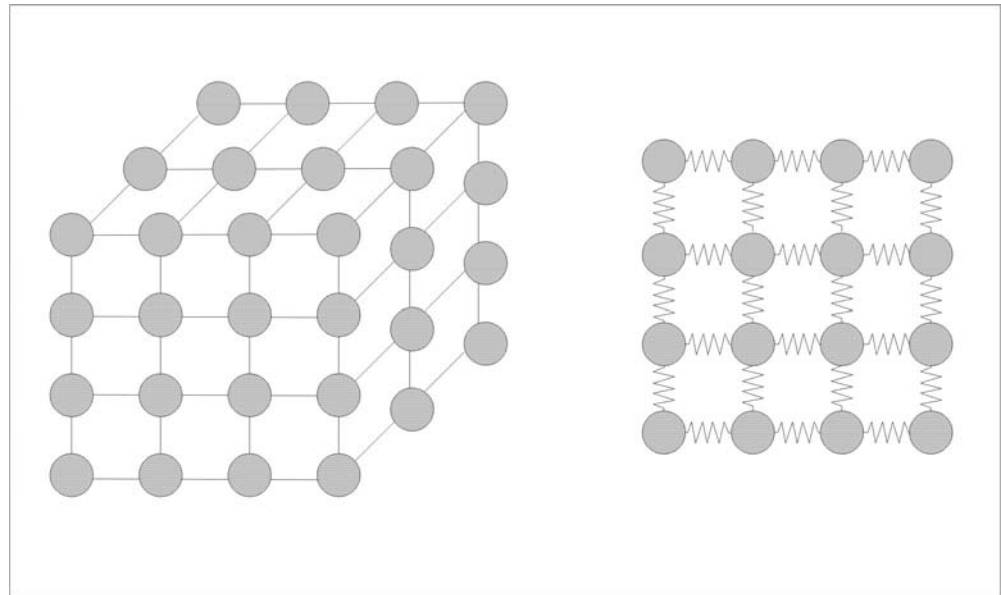


Abbildung 5-1: Links die Gitterstruktur eines Festkörpers. Die als Kugeln dargestellten Moleküle befinden sich an festen Orten. Die zwischen ihnen wirkenden Gitterkräfte sind als Striche dargestellt. Rechts: In diesem Modell wird beim „Zappeln“ der Moleküle Spannarbeit an den Federn verrichtet, die hier die Gitterkräfte darstellen.

Führt man dem festen Körper Wärmeenergie zu, so werden die Schwingungen der Moleküle stärker und verrichten mehr Arbeit gegen die Gitterkräfte. (Im Federmodell entspricht das einer größeren Spannarbeit.) Bei andauernder Energiezufuhr werden sie schließlich die Molekularkräfte überwinden (die Federn sprengen). Dann sind sie nicht mehr an einen Ort gebunden und können sich umherbewegen: der feste Körper ist flüssig geworden, er ist geschmolzen.

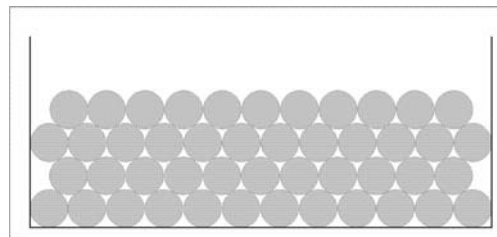


Abbildung 5-2: Flüssigkeitsmoleküle verhalten sich wie harte Kugeln in einem Behälter

Führt man der Flüssigkeit Wärmeenergie zu, so wird die kinetische Energie ihrer Moleküle größer, d. h. sie werden schneller. Nach genügend großer Wärmezufuhr schließlich reicht ihre kinetische Energie aus, um die molekularen Anziehungskräfte vollends zu überwinden, die Flüssigkeit siedet und der Stoff wird gas- oder dampfförmig.

In diesem Zustand sind die Moleküle weder an einen Ort gebunden, noch werden sie nennenswert zusammengehalten, so daß sie im Raum frei beweglich sind. Sie füllen dann das ihnen zur Verfügung stehende Volumen gleichmäßig und vollständig aus und bewegen sich geradlinig, regellos und mit großer Geschwindigkeit.

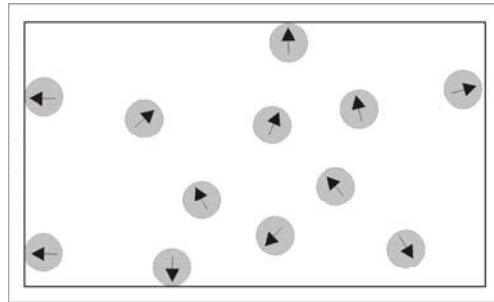


Abbildung 5-3: Gasmoleküle bewegen sich frei im Raum

Die mit großer Geschwindigkeit auf die Gefäßwände prallenden Gasmoleküle erzeugen den *Druck* des Gases. Die *Temperatur* des Gases ist ein Maß für die Wärmeenergie: sie ist proportional der kinetischen Energie der Moleküle.

5.2 Schmelz- und Verdampfungswärme

Führt man einem Stück Eis Wärmeenergie zu, erhöht sich seine Temperatur. Hat man soviel Wärme zugeführt, daß die *Schmelztemperatur* von 0 °C erreicht wird, beginnt das Eis zu schmelzen. Bei weiterer Wärmezufuhr erhöht sich die Temperatur nicht mehr: sie bleibt bei 0 °C, bis alles Eis geschmolzen ist. Erst danach steigt die Temperatur (jetzt des Wassers) weiter an.

Das heißt: ein bestimmter Teil der zugeführten Wärmemenge nicht zu Temperaturerhöhung, sondern zum Lösen der Eismoleküle aus ihrer Molekularbindung, zum *Schmelzen*, benötigt. Diese Wärmemenge nennt man daher die *Schmelzwärme* Q_{Schm} .

Führt man nach dem Schmelzen weiter Wärme zu, steigt die Temperatur des Wassers bis auf 100 °C an und es beginnt zu sieden. Diese *Siedetemperatur* wird auch bei weiterer Wärmezufuhr beibehalten, bis alles Wasser verdampft ist. Hier wird ein Teil der zugeführten Wärmemenge nicht zur Temperaturerhöhung, sondern dazu verwendet, die Molekularkräfte vollends zu überwinden. Diese Wärmemenge heißt *Verdampfungswärme* Q_{Verd} .

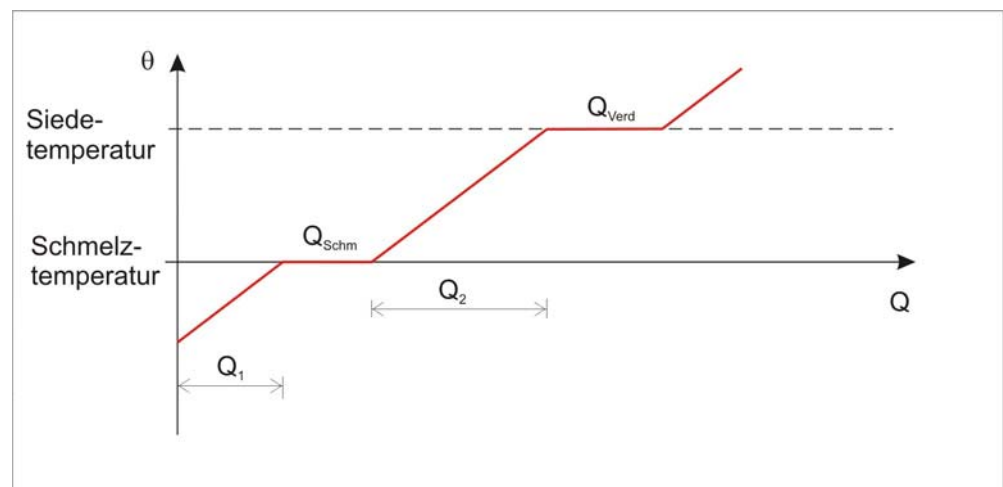


Abbildung 5-4: Die Wärmemenge Q_1 erhöht die Temperatur des Festkörpers, die Wärmemenge Q_2 die der Flüssigkeit. Q_{Schm} löst die Gitterstruktur des Festkörpers auf, Q_{Verd} überwindet die Kräfte zwischen den Flüssigkeitsmolekülen.

Sowohl Schmelz- als auch Verdampfungswärme hängen von der Masse des jeweiligen Stoffes ab: um 1 kg Eis zu schmelzen, braucht man mehr als für 100 g. Es gilt also

$$Q_{\text{Schm}} \sim m, \quad Q_{\text{Verd}} \sim m. \quad (5-1)$$

Der Proportionalitätsfaktor ist stoffabhängig und heißt *spezifische Schmelzwärme* q bzw. *spezifische Verdampfungswärme* r :

$$Q_{\text{Schm}} = q \cdot m, \quad Q_{\text{Verd}} = r \cdot m. \quad (5-2)$$

Für die Einheiten gilt:

$$[q] = [r] = \frac{[Q]}{[m]} = \frac{\text{J}}{\text{kg}} \quad (5-3)$$

Beim Erstarren eines Körpers wird ein der Schmelzwärme gleicher Betrag an Wärme frei, beim Kondensieren wird *Kondensationswärme* vom Betrag der Verdampfungswärme frei.

Beispiel: 250g Eis (m_E) von $\vartheta_1 = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ werden in 500 g Wasser (m_W) von $\vartheta_2 = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ gebracht. Nach dem Schmelzen beträgt die Mischungstemperatur $\vartheta_M = 33,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Wie groß ist die spezifische Schmelzwärme des Eises?

Da ein Wärmeaustausch stattfindet, verwenden wir

$$Q_{\text{ab}} = Q_{\text{auf}},$$

wobei Q_{ab} die vom heißen Wasser abgegebene Wärmemenge ist. Sie wird sowohl zum Schmelzen des Eises als auch zur Temperaturerhöhung auf die Mischungstemperatur benötigt, so daß

$$Q_{\text{auf}} = Q_{\text{Schm}} + Q_{\text{Erw}}$$

gilt, wobei Q_{Erw} die zur Erwärmung nötige Wärmemenge ist. Mit $Q = c \cdot m \cdot \Delta\vartheta$ erhalten wir

$$m_W \cdot c_W \cdot (\vartheta_2 - \vartheta_M) = q \cdot m_E + m_E \cdot c_W \cdot (\vartheta_M - \vartheta_1),$$

wobei im letzten Summanden nicht die spezifische Wärmekapazität des Eises eingesetzt wird, sondern die des Wassers, weil bei der Temperaturerhöhung von $0 \text{ }^\circ\text{C}$ auf die Mischungstemperatur das Eis schon geschmolzen ist. Umstellung nach q und Einsetzen der Werte liefert

$$\begin{aligned} q &= \frac{m_W \cdot c_W \cdot (\vartheta_2 - \vartheta_M) - m_E \cdot c_W \cdot (\vartheta_M - \vartheta_1)}{m_E} \\ &= \frac{0,5 \text{ kg} \cdot 4192 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot 56,5 \text{ K} - 0,25 \text{ kg} \cdot 4190 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot 33,5 \text{ K}}{0,25 \text{ kg}} \\ &= 333,1 \text{ kJ/kg} \end{aligned}$$

5.3 Dampfdruck und Siedetemperatur

5.3.1 Verdunstung

Der Übergang vom flüssigen in den gasförmigen Aggregatzustand findet auch unterhalb der Siedetemperatur durch *Verdunstung* an der freien Oberfläche der Flüssigkeit statt.

Es existieren stets einige Flüssigkeitsmoleküle, deren kinetische Energie groß genug ist, um in den Raum oberhalb der Flüssigkeit zu entweichen. Auch hierbei wird Verdampfungswärme benötigt. Wenn diese nicht in ausreichendem Maße oder nicht schnell genug der Umgebung entnommen werden kann, wird sie der Flüssigkeit selbst entzogen, die daraus resultierende Abkühlung heißt *Verdunstungskälte*.

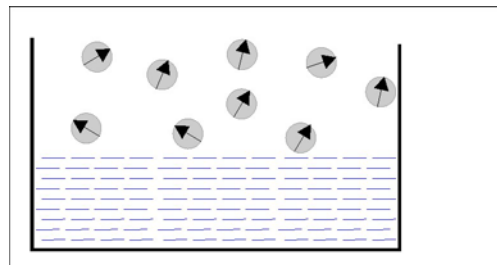


Abbildung 5-5: Verdunstung

5.3.2 Dampfdruck und Siedetemperatur

Durch die Verdunstung befindet sich über einer Flüssigkeitsoberfläche stets Dampf¹⁵. In einem teilweise gefüllten, evakuierten Behälter kann man dies durch eine Druckmessung nachweisen.

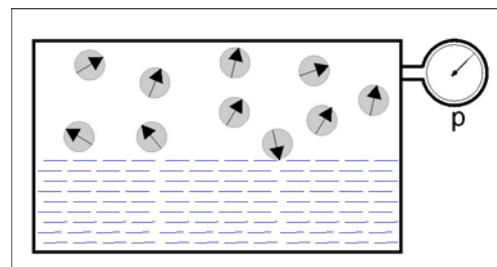


Abbildung 5-6: Der Dampfdruck

Aus dem Dampf gelangen immer einige Moleküle auf Grund ihrer zufälligen Bewegung in Flüssigkeit zurück. Nach einiger Zeit stellt sich ein *dynamisches Gleichgewicht* ein: pro Zeiteinheit verlassen genau so viele Moleküle die Flüssigkeit, wie aus dem Dampf in sie hineingelangen. Von nun ist der Druck über der Flüssigkeit konstant, dies ist der *Sättigungsdampfdruck*.

Der Sättigungsdampfdruck steigt mit der Temperatur (bei höherer Temperatur befinden sich mehr Gasmoleküle über der Flüssigkeit). Folgende Tabelle zeigt den Sättigungsdampfdruck des Wassers für verschiedene Temperaturen:

¹⁵ Anders als bei der Betrachtung eines Gases für sich allein spricht man bei einem System aus Flüssigkeit und Gas meist von Dampf.

p / hPa	7	23	123	700	1013	2000
$\theta_{\text{Sied}} / ^\circ\text{C}$	1	20	50	90	100	120

Wegen der unterschiedlichen Molekülmassen ist der Dampfdruck verschiedener Flüssigkeiten bei gegebener Temperatur verschieden. So beträgt er bei 20 °C für Ether 533 hPa, für Alkohol 59 hPa und für Wasser 23 hPa.

Bei plötzlicher Abkühlung wird der Dampf *übersättigt*, er geht dann sehr schnell in gesättigten über, indem er sich an der Gefäßwand oder anderen Oberflächen als kleine Tropfen niederschlägt oder Nebel bildet.

Steht Wasser in einem offenen Gefäß, setzt sich der Gesamtdruck über der Wasseroberfläche aus dem Luftdruck und dem Dampfdruck des Wassers zusammen. Da der sich bildende Wasserdampf die Luftmoleküle verdrängt, steigt der Gesamtdruck nicht über den jeweils herrschenden Außendruck. Mit steigender Temperatur wird der Anteil des Wasserdampfs am Gesamtdruck immer größer.

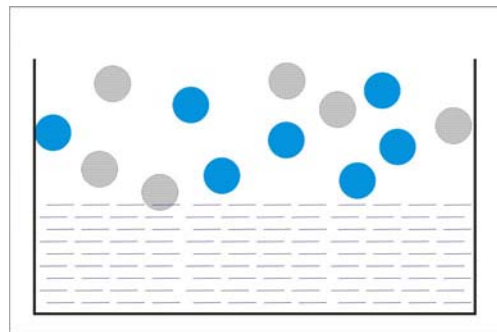


Abbildung 5-7: Der Gesamtdruck setzt sich zusammen aus dem Luftdruck und dem Dampfdruck

Bei 100 °C, der Siedetemperatur, gehen auch die Wassermoleküle im Inneren der Flüssigkeit in den gasförmigen Zustand über. Es bilden sich Dampfblasen, die an die Oberfläche steigen und die Flüssigkeit verlassen¹⁶. Dies ist aber nur dann möglich, wenn der bei dieser Temperatur erreichte Sättigungsdampfdruck genau so groß ist wie der äußere Druck. Die an die Oberfläche steigenden Blasen führen dabei Wärme ab, so daß die Temperatur nicht weiter ansteigt.

Ist der Sättigungsdampfdruck gleich dem äußeren Druck (Luftdruck), siedet die Flüssigkeit.

Das heißt auch: sinkt der Luftdruck, fällt die Siedetemperatur. Auf dem Mt. Blanc bei 550 hPa siedet Wasser schon bei 83 °C und die Frühstückseier müssen entsprechend länger kochen¹⁷. Im Schnellkochtopf kann der Druck bis ca. 1800 hPa steigen und das Wasser siedet erst knapp unterhalb 120 °C, die Speisen werden also heißer und somit schneller gar.

¹⁶ Was man über dem siedenden Wasser sieht, ist nicht der Wasserdampf, sondern sehr kleine Wassertröpfchen, die ständig aus dem (unsichtbaren) Wasserdampf kondensieren.

¹⁷ Saltner, einer der Romanhelden, greift in eine Schüssel mit kochendem Wasser, in dem Boffs, das sind rötliche, gurkenartige Früchte siedet. " 'Sie brauchen nicht zu fürchten, daß Sie sich verbrennen', sagte er lachend zu Isma. 'Das Wasser ist gar nicht heiß, es siedet in unverschlossenen Gefäßen hier schon bei 45 Grad Celsius. Das ist ja ein Planet ohne Luftdruck.' " Von welchem Planeten ist hier die Rede und aus welchem Ende des 19. Jahrhunderts erschienenem Roman stammt dieses Zitat?

5.4 Die Anomalie des Wassers

Im Kapitel 2 wurde schon darauf hingewiesen, daß sich Wasser bei Temperaturänderungen anders verhält als andere Flüssigkeiten.

Sein Volumen steigt (oberhalb $0\text{ }^{\circ}\text{C}$) nicht linear mit der Temperatur an, sondern verringert sich zunächst, bis es bei $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ am kleinsten ist (anders ausgedrückt: bei dieser Temperatur hat Wasser die größte Dichte). Beim Gefrieren dehnt sich der Stoff H_2O (wir verwenden diese Formulierung, weil wir sowohl über Wasser als auch über Eis sprechen) um fast $1/11$ seines Volumens bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus. Die Erosion von Gestein beruht z. T. darauf, daß Wasser in Spalten eindringt, dort gefriert und dabei das Gestein auseinandertreibt (*Frostverwitterung*). Auch wasserreiche Pflanzenzellen werden bei Frost gesprengt.

Diese Volumenvergrößerung, also eine Verringerung der Dichte, ist auch der Grund dafür, das Eis auf Wasser schwimmt. Eisberge ragen jedoch nicht mit $1/11$ ihres Volumens, sondern nur mit etwa $1/7$ über die Wasseroberfläche empor, da sie viele Luftblasen enthalten.

Erst unterhalb von $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ steigt die Dichte mit fallender Temperatur langsam wieder an.

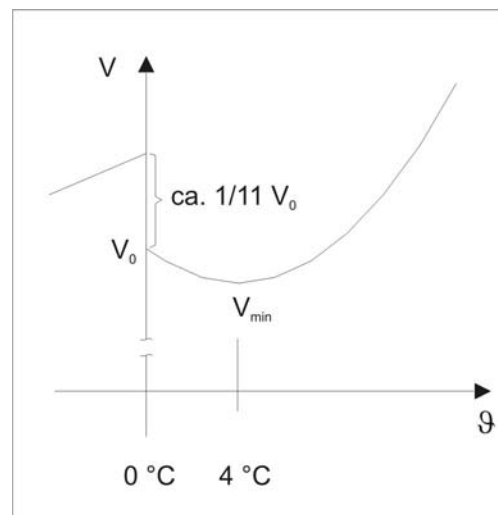


Abbildung 5-8: Die Anomalie des Wassers

Die Schmelztemperatur eines Stoffes ist – wie die Siedetemperatur – auch vom äußeren Druck abhängig. Bei den meisten Stoffen steigt bei Druckerhöhung auch die Schmelztemperatur an. Beim Stoff H_2O jedoch liegt sie bei Druckerhöhung niedriger, und zwar bewirkt ein Druckanstieg um 10^7 Pa (das ist der hundertfache Luftdruck) eine Senkung der Schmelztemperatur um etwa 1 K . Diese Tatsache macht sich der Schlittschuhläufer zunutze: seine Gewichtskraft verteilt sich auf die sehr kleine Fläche der Kufe, wodurch der Druck so groß wird, daß die Schmelztemperatur um einige K sinkt, d. h. das Eis schmilzt und der Läufer gleitet auf einer reibungsmindernden Wasserschicht. Auf Trockeneis (gefrorenes CO_2) wäre Schlittschuhlaufen in dieser Form nicht möglich: Druckerhöhung schmilzt keine Rinne aus flüssigem CO_2 in das Trockeneis.

Die Anomalie des Wassers ermöglicht es den Fischen, unter einer Eisdecke zu überwintern. Das Eis schwimmt wegen seiner geringeren Dichte auf dem

nicht gefrorenen Wasser. Direkt darunter befindet sich Wasser von 0 °C, weiter unten wärmeres Wasser und am Grund des Gewässers liegt das Wasser mit der höchste Dichte bei 4°C.

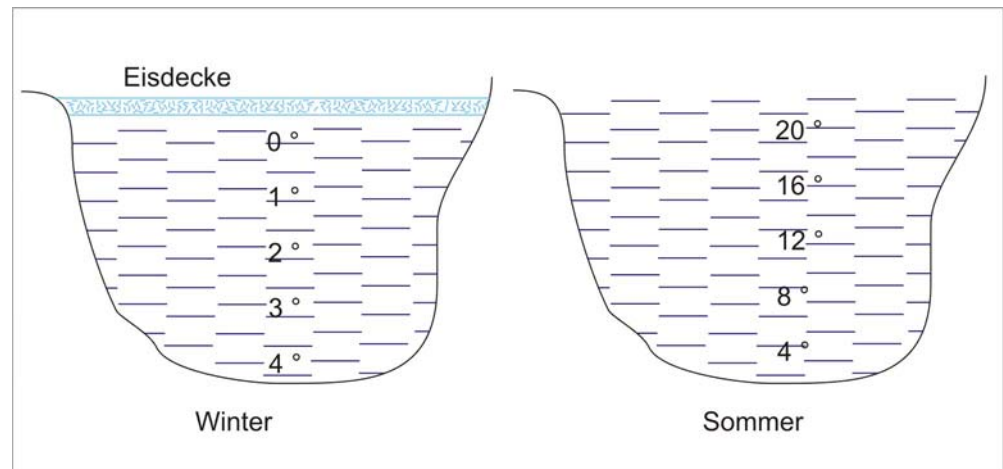


Abbildung 5-9: Vereinfachte Darstellung der Temperaturverteilung in einem See

Die Anomalie des Wassers zeigt sich auch bei der Wärmekapazität sowie den Schmelz- und Verdampfungswärme. Sie sind im Vergleich zu anderen Flüssigkeiten recht groß:

	c	q	r
Alkohol	2430	105	855
Ether	1720	125	392
Quecksilber	139	12	301
Wasser	4167	335	2256

(Die Wärmekapazität ist in $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ die beiden anderen Größen in $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ angegeben.)

Die große spezifische Wärmekapazität des Wassers und die damit mögliche Speicherung großer Wärmemengen in den Meeren spielt eine herausragende Rolle für das Klima der Erde.

Wärmetransport

6.1 Wärmeleitung

6.2 Konvektion

6.3 Strahlung

6.1 Wärmeleitung

Erwärmt man einen Metallstab an einem Ende, so wird nach einiger Zeit das andere Ende des Stabes ebenfalls warm. Man spricht hier von *Wärmeleitung*. Nach der kinetischen Theorie der Wärme ist die Wärmeenergie Bewegungsenergie der Atome bzw. Moleküle. Diese Energie können die Atome oder Moleküle durch Stoßvorgänge untereinander austauschen:

Wärmeleitung beruht auf der Übertragung kinetischer Energie zwischen benachbarten Atomen oder Molekülen durch Stöße.

Welche Wärmemenge wird übertragen? Wir untersuchen die Frage am Beispiel eines Stabes der Länge l mit dem Querschnitt A , zwischen dessen Enden ein Temperaturgefälle ΔT herrscht.

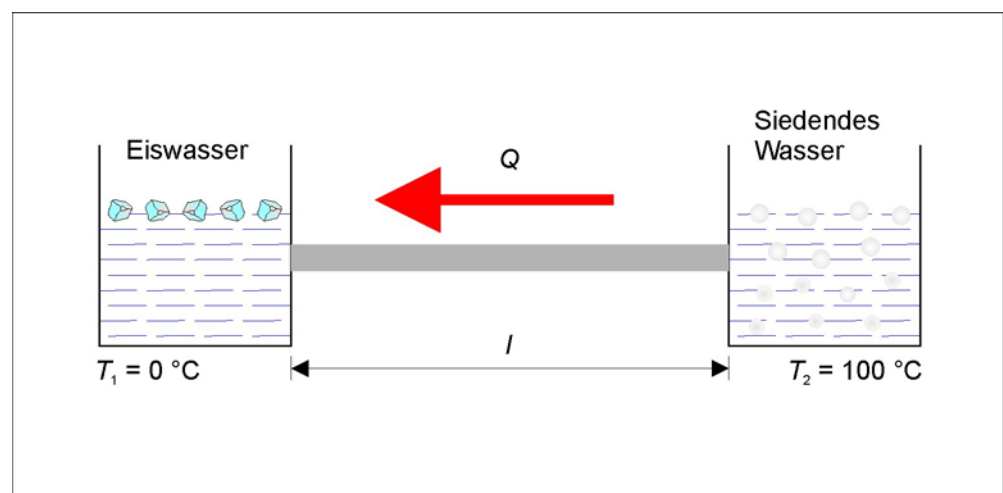


Abbildung 6-1: Wärmeleitung

Die übertragene Wärmemenge Q ist um so größer

- je kürzer und dicker der Stab ist ($Q \sim l^{-1}$, $Q \sim A$)

WÄRMETRANSPORT

- je größer das Temperaturgefälle ist ($Q \sim \Delta T$)
- je mehr Zeit zur Verfügung steht ($Q \sim t$).

Der Proportionalitätsfaktor ist eine materialspezifische Konstante, die *Wärmeleitfähigkeit* λ . Damit gilt folgende *Wärmeleitungsgleichung*:

$$Q = \lambda \cdot \frac{A \cdot t \cdot \Delta T}{l} \quad (6-1)$$

und die Einheit der Wärmeleitfähigkeit ergibt sich zu

$$\begin{aligned} [\lambda] &= \frac{[Q] \cdot [l]}{[A] \cdot [t] \cdot [\Delta T]} \\ &= \frac{\text{J} \cdot \text{m}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K}} = \frac{\text{W} \cdot \text{m}}{\text{m}_2 \cdot \text{K}} = \frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}} \end{aligned} \quad (6-2)$$

Besser schreibt man $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, um Verwechslung mit Watt pro Millikelvin zu vermeiden.

Wärmeleitfähigkeit einiger Stoffe in $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$:

Silber	420
Kupfer	385
Eisen	40
Glas	1
Wasser	0,5
Luft	0,025

6.2 Konvektion

Konvektion oder *Wärmeströmung* liegt vor, wenn sich erwärmte Flüssigkeits- oder Gasmengen bewegen. Diese haben eine geringere Dichte als kältere und steigen auf, wobei sie Wärmeenergie mit sich führen.

Über einem Heizkörper strömt warme Luft nach oben, während kühle Luft von unten nachfließt und sich am Heizkörper erwärmt. In sehr großem Ausmaß findet ein derartiger Wärmetransport in Meeresströmungen statt, z. B. im Golfstrom. Direkt zu beobachten ist die Bildung sich hoch auftürmender Gewitterwolken als Folge aufsteigender warmer Luftmassen. Auch in der Sonne spielt Konvektion eine wichtige Rolle: die durch Kernfusion erzeugte Energie wird im inneren Bereich durch Strahlung, weiter außen aber durch Konvektion an die Sonnenoberfläche transportiert.

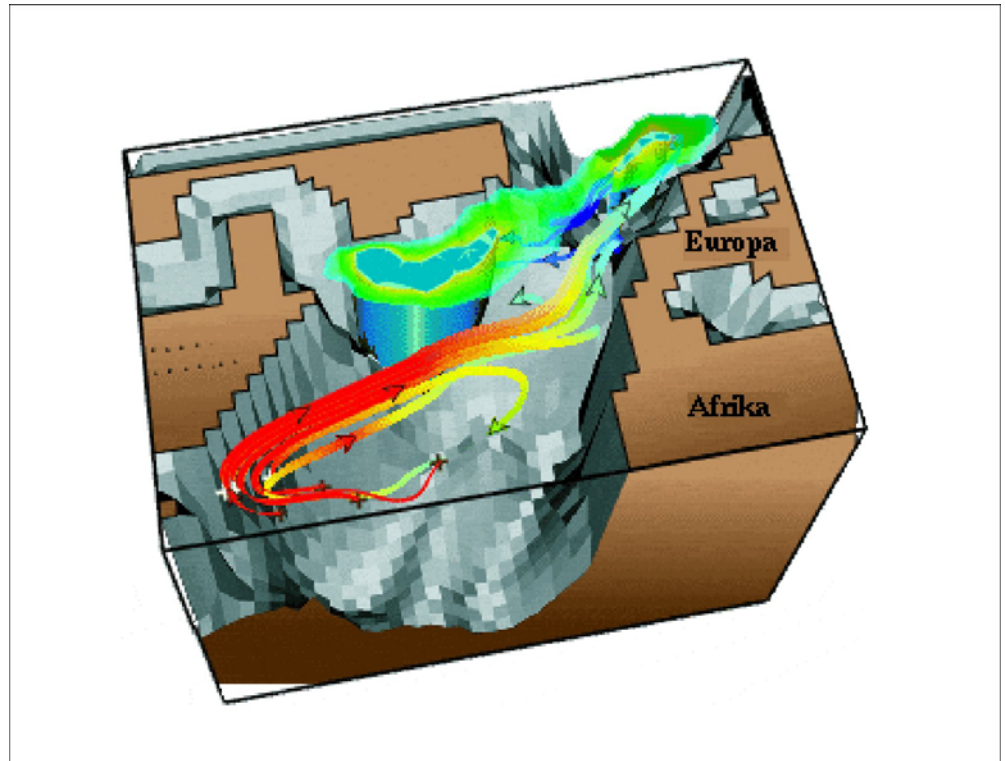


Abbildung 6-2: Der Golfstrom transportiert warmes Wasser nach Europa (Quelle: Uni Kiel)

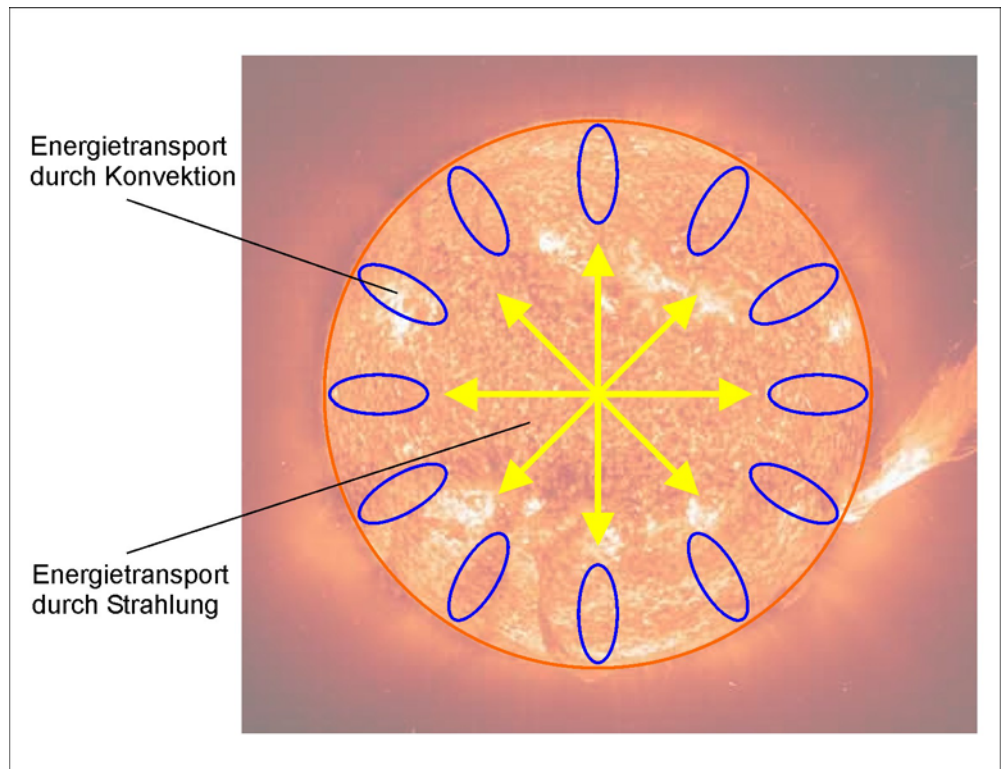


Abbildung 6-3: Konvektion in einem Stern

6.3 Wärmestrahlung

Bei der *Wärmestrahlung* erfolgt Wärmetransport durch *Emission* und *Absorption* elektromagnetischer Strahlung. Anders als bei Wärmeleitung und Konvektion ist hier kein stofflicher Energieträger vorhanden. Wie stark ein Körper Wärmestrahlung absorbiert, hängt von seiner Oberfläche ab: ein glänzender Körper, z. B. einer mit verspiegelter Oberfläche reflektiert einen großen Teil der einfallenden Strahlung, ein mattschwarzer Körper absorbiert einen großen Teil der einfallenden Strahlung.

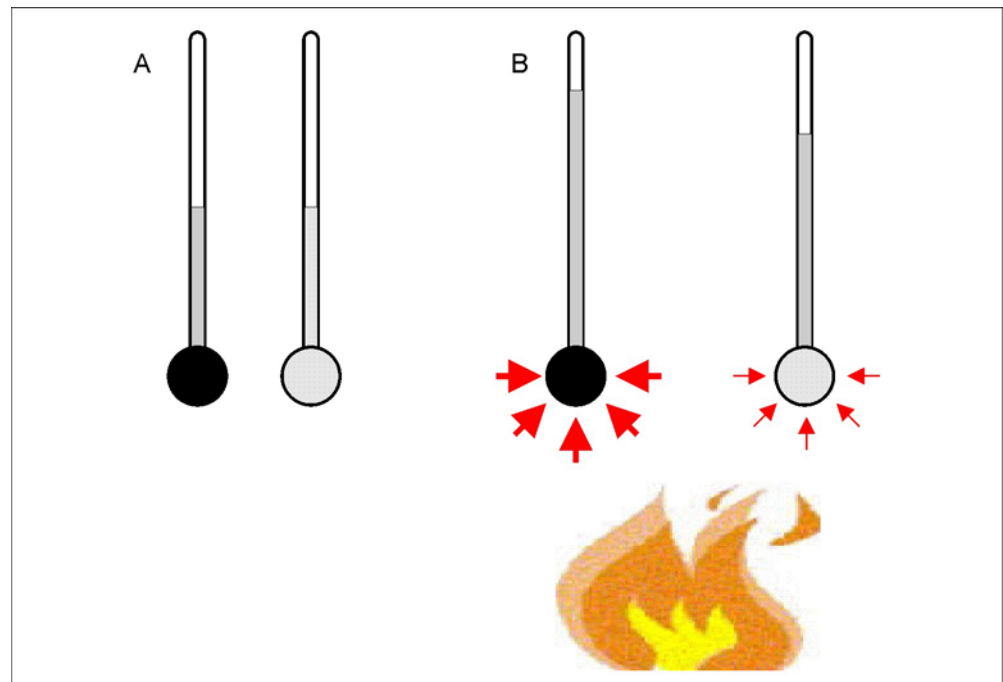


Abbildung 6-4: Ein geschwärztes und ein unbehandeltes Thermometer mit gleicher Anfangstemperatur (A) werden einer Wärmequelle ausgesetzt (B). Das geschwärzte Thermometer (B links) absorbiert die Wärmestrahlung stärker und steigt schneller an.

Auch die Emission (Wärmeabstrahlung) hängt von der Beschaffenheit der Oberfläche ab und es gilt:

Höheres Absorptionsvermögen bedeutet auch höheres Emissionsvermögen.

Befinden sich die beiden Thermometer aus Abbildung 6-4 in einem evakuierten Behälter auf der gleichen Anfangstemperatur, so kühlt sich das geschwärzte Thermometer schneller ab: es hat nicht nur das höhere Absorptions- sondern auch das höhere Emissionsvermögen. (Die Evakuierung des Behälters stellt sicher, daß der Vorgang nicht durch Wärmeleitung oder Konvektion beeinflusst wird.)

Für eine gute Wärmeisolation müssen alle drei Transportmechanismen unterbunden werden. Dies geschieht z. B. in einem Dewargefäß, nach dessen Prinzip auch die Thermosflasche funktioniert.

WÄRMETRANSPORT



Abbildung 6-5: Das Dewargefäß

Die Wärmestrahlung wird durch allseitige Verspiegelung (keine Wärmeabsorption und -emission) verhindert, die Konvektion findet im Vakuum nicht statt und die Wärmeleitung wird durch die Verwendung von Material mit schlechter Wärmeleitfähigkeit, in der Regel Glas, unterbunden.