

Karl Schwister
Volker Leven



Verfahrenstechnik für Ingenieure

Ein Lehr- und Übungsbuch



4., aktualisierte und erweiterte Auflage

HANSER



Ihr Plus – digitale Zusatzinhalte!

Auf HanserPLUS finden Sie zu diesem Titel kostenloses digitales Zusatzmaterial.

Geben Sie dazu einfach diesen Code ein:

plus-uz85s-1k7gt

plus.hanser-fachbuch.de



Bleiben Sie auf dem Laufenden!

Hanser Newsletter informieren Sie regelmäßig über neue Bücher und Termine aus den verschiedenen Bereichen der Technik. Profitieren Sie auch von Gewinnspielen und exklusiven Leseproben. Gleich anmelden unter

www.hanser-fachbuch.de/newsletter

Karl Schwister

Volker Leven

Verfahrenstechnik für Ingenieure

Lehr- und Übungsbuch

4., aktualisierte und erweiterte Auflage

HANSER

Autoren:

Prof. Dr. rer. nat. Karl Schwister
Hochschule Düsseldorf
Fachbereich Maschinenbau und Verfahrenstechnik
Lehr- und Forschungsgebiet Chemie und Bioverfahrenstechnik

Dipl.-Ing Volker Leven
Hochschule Düsseldorf
Fachbereich Maschinenbau und Verfahrenstechnik
Lehr- und Forschungsgebiet Chemie und Bioverfahrenstechnik



Alle in diesem Buch enthaltenen Informationen wurden nach bestem Wissen zusammengestellt und mit Sorgfalt geprüft und getestet. Dennoch sind Fehler nicht ganz auszuschließen. Aus diesem Grund sind die im vorliegenden Buch enthaltenen Informationen mit keiner Verpflichtung oder Garantie irgendeiner Art verbunden. Autor(en, Herausgeber) und Verlag übernehmen infolgedessen keine Verantwortung und werden keine daraus folgende oder sonstige Haftung übernehmen, die auf irgendeine Weise aus der Benutzung dieser Informationen – oder Teilen davon – entsteht.

Ebenso wenig übernehmen Autor(en, Herausgeber) und Verlag die Gewähr dafür, dass die beschriebenen Verfahren usw. frei von Schutzrechten Dritter sind. Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek:

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt.

Alle Rechte, auch die der Übersetzung, des Nachdruckes und der Vervielfältigung des Buches, oder Teilen daraus, vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form (Fotokopie, Mikrofilm oder ein anderes Verfahren) – auch nicht für Zwecke der Unterrichtsgestaltung – reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

© 2020 Carl Hanser Verlag München

Internet: www.hanser-fachbuch.de

Lektorat: Dipl.-Ing. Natalia Silakova-Herzberg

Herstellung: Anne Kurth

Covergestaltung: Max Kostopoulos

Coverkonzept: Marc Müller-Bremer, www.rebranding.de, München

Satz: Kösel Media GmbH, Krugzell

Druck und Bindung: Kösel, Krugzell

Printed in Germany

Print-ISBN 978-3-446-46481-0

E-Book-ISBN 978-3-446-46500-8

Vorwort

Das Lehr- und Übungsbuch *Verfahrenstechnik für Ingenieure* bietet eine kompakte, verständliche und an den Bedürfnissen der Praxis ausgerichtete Gesamtdarstellung über den vielfältigen und weit verzweigten Bereich der Verfahrenstechnik. Es gibt eine erste Einführung in die notwendigen Grundlagen wie Thermodynamik, Kinetik, Katalyse, Strömungstechnik sowie Statistik und behandelt natürlich die Grundverfahren der Mechanischen und Thermischen Verfahrenstechnik sowie die Chemische Reaktionstechnik. Neben den zahlreichen Übungsaufgaben und Exkursen wird auch dem Fachfremden ein Einstieg in diese wichtige Ingenieurdisziplin ermöglicht.

Die Abgrenzung der vier Teilbereiche erfolgt nach traditionellem Verständnis. Danach basieren die Grundoperationen der *Mechanischen Verfahrenstechnik* im Wesentlichen auf den Grundgesetzen der Mechanik. Hinzu kommen die in der *Thermischen Verfahrenstechnik* zusammengefassten Gesetzmäßigkeiten des Stoff- und Wärmetransports. Das komplexe Gebiet der *Chemischen Reaktionstechnik* beschäftigt sich mit chemischen Umsetzungen, für deren quantitative Beschreibung sowohl die Thermodynamik als auch die Kinetik benötigt wird. Bei der Anwendung der dargelegten Theorien und Berechnungsmethoden stoßen Studenten und Absolventen häufig auf Probleme, die den Einstieg in Lehrveranstaltungen, Seminare oder Praktika erschweren.

Die Zielsetzung des vorliegenden Lehr- und Übungsbuches besteht darin, den Studenten der Fach- und Vertiefungsrichtungen Verfahrenstechnik, Biotechnologie, Lebensmitteltechnologie, Pharma- und Kosmetikindustrie, Kunststoffindustrie, Metallverarbeitung, Bergbau und Hüttenwesen sowie einer Reihe von Industrie- und Umweltbereichen das nötige Grundwissen einerseits, aber auch eine Aufgabensammlung von Berechnungsbeispielen und Stoffdaten andererseits, zur schnellen und erfolgreichen Einarbeitung an die Hand zu geben.

Ausführliche Übungsbeispiele mit Lösungen sowie Stoffdaten, Glossar und Formeln sind auf plus.hanser-fachbuch.de abrufbar. Weitere Informationen für den Download der Daten finden Sie auf S. 399.

Besonders bedanken möchten wir uns bei Frau Antje Kim Fraedrich für die Konzeption und Erstellung der Aufgabensammlung. Herrn Klaus Vogel-sang und Frau Janine Mater möchten wir für das Korrekturlesen danken.

Wie immer sind allein wir für die in diesem Buch enthaltenen Fehler verantwortlich.

Düsseldorf, im Juli 2020

Volker Leven und
Karl Schwister

Inhalt

Vorwort	5	2.4 Fehlerfortpflanzung	32
VTG – Verfahrenstechnische Grundlagen ..	13	2.4.1 Methode der oberen und unteren Grenze	32
1 Physikalische Größen und Einheitensysteme	14	2.4.2 GAUSSsche Fehlerfortpflanzung	33
1.1 Größen und Größenarten	14	2.4.3 Lineare Fehlerfortpflanzung .	33
1.2 Größen- und Zahlenwertgleichungen	16	2.5 Grafische Auswertung von Messdaten ...	34
1.3 Zustandsgrößen und Prozessgrößen	17	2.5.1 Lineare und nichtlineare Skalen	34
1.4 Zustandsfunktionen	18	2.5.2 Anfertigung einer grafischen Darstellung	35
1.5 Gehalts- und Konzentrationsangaben ...	19	2.5.3 Grafische Auswertung linearer Zusammenhänge	36
1.5.1 Massenanteil	20	3 Aggregatzustände und Phasenlehre .	38
1.5.2 Stoffmengenanteil	20	3.1 Gasförmiger Zustand	38
1.5.3 Volumenanteil	21	3.1.1 Ideales Gas	38
1.5.4 Massenkonzentration	21	3.1.2 Gasmische	40
1.5.5 Stoffmengenkonzentration ...	21	3.1.3 Reale Gase	42
1.5.6 Volumenkonzentration	21	3.2 Flüssiger Zustand	45
1.5.7 Molalität	22	3.2.1 Dichte und Volumenausdehnung	45
1.5.8 Aktivität	22	3.2.2 Viskosität von Flüssigkeiten .	47
1.6 Umrechnungen und Mischungsrechnung	22	3.2.3 Oberflächenspannung	48
2 Statistische Grundlagen	25	3.3 Fester Zustand	49
2.1 Fehlerarten	25	3.3.1 Kristallgitter und Kristallsysteme	49
2.1.1 Grobe Abweichung von Messwerten	25	3.3.2 Methoden zur Ermittlung der Festkörperstruktur	51
2.1.2 Systematische Abweichung von Messwerten	25	3.4 Phasenumwandlung von Reinstoffen ...	52
2.1.3 Zufällige Abweichung von Messwerten	26	3.4.1 Druck-Temperatur-Phasendiagramm	52
2.2 Darstellung von Messreihen	26	3.4.2 CLAUDIUS-CLAPEYRON-Gleichung	54
2.3 Erfassung der Messwertabweichung	29	3.4.3 Regel von TROUTON	55
2.3.1 Normalverteilung nach GAUSS	30	3.5 Binäre Phasengleichgewichte	55
2.3.2 Standardabweichung	30	3.6 Ternäre Phasengleichgewichte	59
2.3.3 Vertrauensbereich	31		

3.7	<i>Verdünnte Lösungen</i>	60	6.2.2	Erster Hauptsatz	92
3.7.1	Kolligative Eigenschaften	60	6.2.3	Standardenthalpien	93
3.7.2	Löslichkeit	62	6.2.4	Zweiter Hauptsatz	94
4	Strömungstechnische Grundbegriffe	65	6.2.5	Chemisches Gleichgewicht ..	96
4.1	<i>Allgemeine Grundlagen</i>	65	6.3	<i>Stoff- und Wärmebilanzen</i>	98
4.2	<i>Kontinuitätsgleichung</i>	66	6.3.1	Transportprozesse	99
4.3	<i>Strömung ohne Reibung</i>	67	6.3.2	Erhaltungssätze	100
4.3.1	Gleichung von BERNOULLI	67	7	Kinetik chemischer Reaktionen	102
4.3.2	Gleichung von TORRICELLI ...	69	7.1	<i>Reaktionsgeschwindigkeit</i>	102
4.4	<i>Strömung mit Reibung</i>	70	7.2	<i>Gesetze der Reaktionskinetik</i>	103
4.4.1	Viskosität	70	7.2.1	Differenzialgleichungen	104
4.4.2	Widerstandsbeiwert	71	7.2.2	Reaktionen nullter Ordnung	105
4.5	<i>Rohrströmung mit Reibung</i>	72	7.2.3	Reaktionen erster Ordnung ..	105
4.5.1	Laminare Strömung	72	7.2.4	Reaktionen zweiter Ordnung	107
4.5.2	Turbulente Strömung	73	7.2.5	Reaktionen dritter Ordnung ..	108
4.5.3	Druckverlust in Rohrleitungen	73	7.2.6	Molekularität einer Reaktion	109
4.5.4	Druckverlust in Formstücken und Armaturen	75	7.3	<i>Bestimmung von Reaktionsordnungen</i> ..	109
5	Produktionstechnische Grundbegriffe	76	7.3.1	Differenzialmethode	110
5.1	<i>Verfahrensentwicklung</i>	76	7.3.2	Methode der Anfangs- geschwindigkeiten	110
5.2	<i>Verfahrensinformationen</i>	77	7.3.3	Integrationsmethode	111
5.3	<i>Fliebschemata von Anlagen</i>	78	7.3.4	Halbwertszeitmethode	111
5.3.1	Grundfliebschema	79	7.3.5	Konzentrationsabhängige Messgrößen	111
5.3.2	Verfahrensfliebschema	79	7.3.6	Experimentelle Bestimmungs- methoden	112
5.3.3	Rohrleitungs- und Instrumentenfliebschema ...	80	7.4	<i>Kinetik komplexer Reaktionen</i>	113
5.3.4	Mess- und Regelschema	82	7.4.1	Gleichgewichtsreaktionen ...	114
5.4	<i>Stoffdaten und Verfahrensablauf</i>	82	7.4.2	Parallelreaktionen	115
5.4.1	Stoffdaten	82	7.4.3	Folgereaktionen	116
5.4.2	Sicherheitstechnische Daten .	83	7.5	<i>Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit</i> ..	117
5.4.3	Toxikologische Daten	84	7.5.1	Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit ...	118
5.5	<i>Scale-up - Probleme</i>	84	7.5.2	Theorie des aktivierten Komplexes	120
CRT - Chemische Reaktionstechnik	87	8	Aktivierung von Reaktionen und Katalyse	122	
6	Grundlagen der Reaktionstechnik ...	88	8.1	<i>Aktivierung von Reaktionsprozessen</i>	123
6.1	<i>Einführung und Grundbegriffe</i>	88	8.1.1	Thermische Aktivierung	123
6.1.1	Klassifizierung chemischer Reaktionen	88	8.1.2	Katalytische Aktivierung	124
6.1.2	Beurteilungsgrößen und Definitionen	89	8.1.3	Aktivierung durch Initiator- zerfall	126
6.2	<i>Chemische Thermodynamik</i>	92	8.1.4	Biokatalytische Aktivierung .	126
6.2.1	Systeme und Zustandsgrößen	92	8.1.5	Fotochemische Aktivierung ..	128
			8.2	<i>Homogene und heterogene Systeme</i>	128

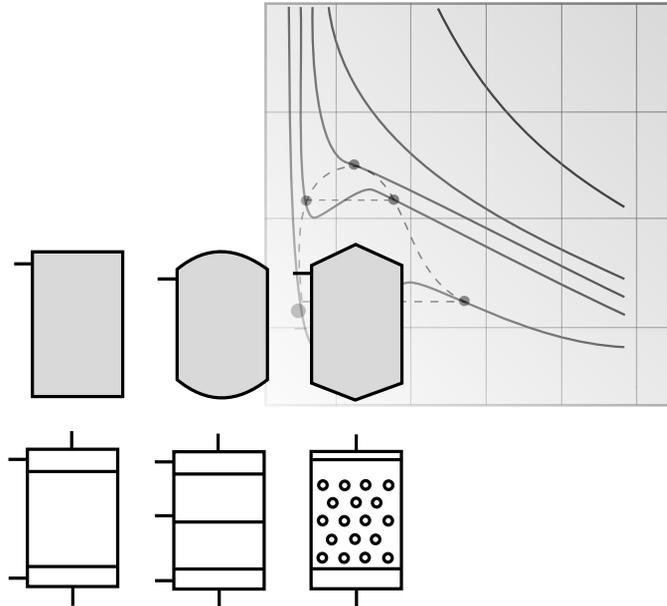
8.3	<i>Heterogene Katalyse</i>	128	10.2.1	Verweilzeitspektrum und Verweilzeit-Summenfunktion	170
8.3.1	Heterogene Reaktionen mit Feststoffen	128	10.2.2	Messung der Verweilzeit- verteilungen	171
8.3.2	Heterogene Reaktionen mit Fluiden	134	10.3	<i>Berechnung und Auswertung von Verweilzeitverteilungen</i>	172
8.3.3	Reaktionsablauf	135	10.3.1	Idealer kontinuierlicher Rührreaktor	172
8.4	<i>Homogene Katalyse</i>	136	10.3.2	Kaskade von kontinuierlich betriebenen idealen Rührreaktoren	173
8.4.1	Einphasige Reaktionssysteme	137	10.3.3	Laminar durchströmter Rohrreaktor	174
8.4.2	Säure- und Basenkatalyse ...	138	10.4	<i>Reaktoren mit realem Verhalten</i>	175
8.4.3	Enzymkatalytische Reaktionen	140	10.4.1	Dispersionsmodell	175
8.4.4	Reversible Hemmung von Enzymen	143	10.4.2	Kaskadenmodell	178
9	Ideale Reaktoren	146	10.4.3	Berechnungsbeispiele	179
9.1	<i>Klassifizierung von Reaktoren</i>	146	MVT – Mechanische Verfahrenstechnik – Grundoperationen		183
9.1.1	Allgemeine Betriebsformen ..	146	11	Charakterisierung von Partikeln und dispersen Systemen	184
9.1.2	Vermischung im Reaktor ...	147	11.1	<i>Grundlagen</i>	184
9.1.3	Wärmetechnische Betriebs- formen	148	11.2	<i>Partikelgrößen und Merkmale</i>	185
9.1.4	Grundtypen chemischer Reaktoren	150	11.3	<i>Kenngrößen einer Verteilung</i>	187
9.1.5	Stoff- und Wärmebilanzen ...	151	11.3.1	Verteilungssumme	187
9.2	<i>Diskontinuierlich betriebener Rührkessel</i>	152	11.3.2	Verteilungsdichte	188
9.2.1	Isotherm betriebener Rührkessel	153	11.4	<i>Verteilungsgesetze</i>	190
9.2.2	Adiabat betriebener Rührkessel	154	11.4.1	Potenzverteilung nach GATES- GAUDIN-SCHUMANN	191
9.2.3	Polytrop betriebener Rührkessel	155	11.4.2	GAUSSsche Normalverteilungs- funktion	191
9.3	<i>Kontinuierliche Betriebsführung ohne Rückvermischung der Reaktionsmasse</i> ..	156	11.4.3	Logarithmische Normal- verteilung	192
9.4	<i>Kontinuierliche Betriebsführung mit Rückvermischung der Reaktionsmasse</i> ..	159	11.4.4	RRSB-Verteilung	192
9.5	<i>Rührkesselkaskade</i>	161	11.4.5	Vergleich der Verteilungen und Kennwerte	193
9.5.1	Gestaltung und stoffliche Bilanzierung	162	11.5	<i>Messen einer Partikelgrößenverteilung</i> ..	195
9.5.2	Berechnung von Rührkessel- kaskaden	163	12	Zerteilung von Feststoffen, Flüssigkeiten und Gasen	198
9.6	<i>Vergleichende Betrachtung der Reaktoren</i>	165	12.1	<i>Grundlagen</i>	198
10	Reale Reaktoren und Verweilzeit- verteilungen	168	12.2	<i>Zerkleinerung</i>	198
10.1	<i>Abweichungen vom idealen Verhalten</i> ...	168	12.2.1	Näherungsformeln	200
10.2	<i>Verweilzeituntersuchungen zur Charakterisierung des Vermischungs- verhaltens</i>	169	12.2.2	Zerkleinerungsgrad	201

12.2.3	Bruchvorgang	201	16.2	Transport von Flüssigkeiten	260
12.2.4	Zerkleinerungsmaschinen	202	16.2.1	Verdrängungspumpen	261
12.3	Flüssigkeitserteilung	204	16.2.2	Zentrifugalpumpen	262
12.3.1	Berieselung	204	16.2.3	Strahlpumpen	263
12.3.2	Zerstäubung	204	16.2.4	Berechnungen	264
12.3.3	Zerspritzung	208	16.3	Transport von Gasen	268
12.4	Begasung	208	16.3.1	Lüfter und Gebläse	268
13	Trennen disperser Systeme	211	16.3.2	Verdichter	271
13.1	Grundlagen	211	16.4	Feststoffförderung	274
13.2	Absetzprozesse	211	16.4.1	Gurt-, Gliederbandförderer und Becherwerke	274
13.2.1	Sedimenter	215	16.4.2	Schnecken- und Spiralförderer	275
13.2.2	Trennschärfe und Abscheidegrad	217	16.4.3	Pneumatische Förderung	275
13.2.3	Zentrifuge	219	TVT – Thermische Verfahrenstechnik – Grundoperationen	279	
13.2.4	Zyklone	224	17	Verdampfen und Kondensieren	280
13.2.5	Koagulation und Flokkulation	227	17.1	Grundlagen	280
13.2.6	Flotation	227	17.1.1	Dampf	282
13.3	Filtrationsprozesse	228	17.1.2	Wärmeübertragung	283
13.3.1	Kuchenfiltration	229	17.1.3	Wärmeaustauscher	286
13.3.2	Querstromfiltration	233	17.2	Verdampfen und Eindampfen	288
13.3.3	Tiefenfiltration	235	18	Kristallisation	290
14	Mischen	238	18.1	Grundlagen	290
14.1	Grundlagen	238	18.2	Berechnungen zur Kristallisation	291
14.2	Mischen von Feststoffen	240	18.3	Technische Anwendung	294
14.3	Statisches Mischen von Fluiden	243	19	Trocknen	295
14.4	Dynamisches Mischen von Flüssigkeiten	245	19.1	Grundlagen	295
14.4.1	Laminarer Bereich	248	19.2	Trocknungsarten und Trocknungs- kurven	299
14.4.2	Turbulenter Bereich	249	19.3	Bauarten von Trocknern	301
14.4.3	Übergangsbereich	249	20	Destillation und Rektifikation	302
14.4.4	Rühren von nicht-NEWTON- schen Flüssigkeiten	250	20.1	Grundlagen	302
14.4.5	Scale-up – Maßstabs- übertragung	250	20.1.1	Ideales Zweistoffgemisch	302
14.4.6	Weitere Anwendungsgebiete	251	20.1.2	Reales Zweistoffgemisch	308
15	Agglomerieren	254	20.1.3	Mischungslücken	310
15.1	Grundlagen	254	20.2	Destillation	312
15.2	Einteilung der Agglomeration	255	20.2.1	Absatzweise (einfache) Destillation	312
15.2.1	Aufbauagglomeration (Pelletieren)	255	20.2.2	Fraktionierte Destillation	316
15.2.2	Pressagglomeration (Formpressen)	257	20.2.3	Kontinuierliche Destillation	317
16	Transport von Stoffen	260			
16.1	Arten der Förderung	260			

20.2.4	Trägerdampfdestillation	318	21.2.4	Mechanismen der Adsorption	367
20.2.5	Vakuumdestillation	319	21.2.5	Bilanzierung von Adsorbenten	375
20.3	<i>Rektifikation</i>	319	21.2.6	Wärmebilanz an einem Festbettadsorber	378
20.3.1	Grundlagen der Rektifikation	320	21.2.7	Technische Anwendungen und Bauformen	379
20.3.2	Bilanzen an einer Rekti- fikationskolonne	323	22	Extraktion	381
20.3.3	Wärmebedarf und Heiz- leistung	334	22.1	<i>Flüssig-Flüssig-Extraktion</i>	381
20.3.4	Füllkörper- und Packungs- kolonnen	336	22.1.1	Schwerlösliche Flüssigkeiten	382
20.3.5	Rektifikationsverfahren	338	22.1.2	Bilanzierung (schwerlösliche Flüssigkeiten)	383
21	Sorption	342	22.1.3	Teilweise lösliche Flüssig- keiten	384
21.1	<i>Absorption</i>	342	22.1.4	Bilanzierung von Prozessen mit teilweiser Löslichkeit der Flüssigkeiten	389
21.1.1	Grundlagen der Absorption ..	342	22.2	<i>Fest-Flüssig-Extraktion</i>	393
21.1.2	Bilanzierung und Berechnung	347	22.3	<i>Kontinuierlich arbeitende Extraktionsapparate</i>	396
21.1.3	<i>NTU/HTU</i> -Konzept für die Absorption	353	Hinweise zum Zusatzmaterial	399	
21.1.4	Kenngrößen eines Absorbers	357	Sachwortverzeichnis	400	
21.1.5	Wärmebilanz bei der Absorption	358			
21.1.6	Anwendung der Absorption ..	360			
21.2	<i>Adsorption</i>	362			
21.2.1	Grundlagen der Adsorption ..	362			
21.2.2	Adsorptionsmittel	364			
21.2.3	Beispiele einiger Adsorptions- mittel	365			

VTG

Verfahrenstechnische Grundlagen



- 1 **Physikalische Größen und Einheitensysteme**
- 2 **Statistische Grundlagen**
- 3 **Aggregatzustände und Phasen**
- 4 **Strömungstechnische Grundbegriffe**
- 5 **Produktionstechnische Grundbegriffe**

In diesem Teil des Buches werden neben grundlegenden naturwissenschaftlichen Gesetzmäßigkeiten die verfahrenstechnischen Grundlagen besprochen. Es geht um Definitionen von Begriffen, um das Vergrößern von Laborverfahren in den Produktionsmaßstab (Scale-up) und um chemische Stoffumwandlungsprozesse in verschiedenen Reaktionsapparaten. Daneben werden Transportvorgänge von Fluiden, Wärme und Stoffen in ihren physikalischen Grundprinzipien dargestellt. Bei diesen drei Erscheinungsformen handelt es sich um Ausgleichsvorgänge auf submikroskopischer Ebene, bei denen Volumenelemente sich gegeneinander verschieben oder aneinander reiben können. Der Widerstand

einer Strömung, einer Wärmeübertragung oder des Stofftransports ist in allen Fällen mit der inneren und äußeren Reibung zu begründen. Bei der Übertragung der Wärme werden Teilchen mit hoher thermischer Bewegung Energie an benachbarte Teilchen abgeben. Strömungsimpulse entstehen, wenn schnelle auf langsame Teilchen treffen. Der Stofftransport entsteht, wenn Teilchen aufgrund ihrer kinetischen Bewegungsenergie in andere Bereiche vordringen. Alle Vorgänge, die auf eine submikroskopische Bewegung von Teilchen zurückzuführen sind, lassen sich mit mathematischen Gleichungen beschreiben.

1

Physikalische Größen und Einheitensysteme

1.1 Größen und Größenarten

Ein wesentliches Ziel der naturwissenschaftlichen und technischen Forschung ist die Beschreibung der in der Natur ablaufenden Vorgänge bzw. der technischen Prozesse durch mathematische Gleichungen. Diese werden entweder durch Experimente oder durch theoretische Überlegungen erhalten. Diese Gleichungen stellen einen funktionalen Zusammenhang zwischen den für den betrachteten Prozess maßgeblichen erfassbaren Eigenschaften oder Erscheinungen des Systems her, die auch allgemein Einflussgrößen genannt werden. Solche Größen sind z. B. Länge, Masse, Zeit, Stromstärke, Konzentration, Arbeit oder Energie. Jede dieser **Größen** G lässt sich aufspalten in ein Produkt aus dem **Zahlenwert** $\{G\}$ und der dazugehörigen **Einheit** $[G]$:

$$G = \{G\} \cdot [G] \quad (1-1)$$

Die Einheit ist eine willkürlich wählbare, aber vereinbarte Größe der gleichen Art wie die betrachtete Größe. Die physikalische Größe der Zeit $t = 60 \text{ s}$ besteht beispielsweise aus dem Zahlenwert $\{t\} = 60$ und der Einheit $[t] = \text{s}$. Statt der Einheit „Sekunde“ kann auch eine andere Zeiteinheit verwendet werden, z. B. „Minute“ oder „Stunde“.

Eine Gleichung zwischen verschiedenen Einflussgrößen (Größengleichung) beinhaltet immer die Arten (Einheiten) dieser Größe und deren Zahlenwerte. Größengleichungen sind daher im Unterschied zu den reinen Zahlenwertgleichungen (z. B.: $4 \cdot 2 = 8$) auch Einheitengleichungen. Eine Größengleichung ist demzufolge auch nur dann erfüllt, wenn Zahlenwert und Einheit auf beiden Seiten übereinstimmen.

Gleichartige Größen werden unter dem Begriff **Größenarten** zusammengefasst. So stellen die Größen Arbeit und Wärme etwas grundsätzlich anderes dar, gehören jedoch beide der gemeinsamen Größenart Energie an. Der überwiegende Teil der physikalischen und chemischen Größenarten ist durch Naturgesetze miteinander verknüpft. Einige müssen jedoch unabhängig voneinander festgelegt werden. Sie werden als Grundgrößenarten oder **Basisgrößen** bezeichnet. Aus diesen Basisgrößen werden die abgeleiteten Größen definiert.

Bisher existierte eine Vielzahl von Einheitensystemen, z. B. das physikalische und das technische Einheitensystem u. v. a.; daneben kommen noch die britischen und US-Einheitensysteme. Die Gremien der Meterkonvention haben das sog. **Internationale Einheitensystem** (Système International d'Unités = SI) empfohlen. Durch das „Gesetz über Einheiten im Meßwesen“ vom 2. Juli 1969 wurde das Internationale Einheitensystem für die Bundesrepublik Deutschland gesetzlich vorgeschrieben. Die Basisgrößen, Basiseinheiten und Einheitenzeichen sind in Tabelle 1.1 gezeigt.

Tabelle 1.1 SI-Basisgrößen und Basiseinheiten

Basisgröße	Basiseinheit Name	Einheitenzeichen
Länge	Meter	m
Masse	Kilogramm	kg
Zeit	Sekunde	s
Stromstärke	Ampere	A
Temperatur	Kelvin	K
Stoffmenge	Mol	mol
Lichtstärke	Candela	cd

Die Basiseinheiten des Internationalen Einheitensystems sind gegenwärtig wie folgt definiert:

1 Meter ist gleich der Länge der Strecke, die Licht im Vakuum während der Dauer von $1/299\,792\,458$ Sekunden durchläuft.

1 Kilogramm ist die Masse des Internationalen Kilogrammprototyps in Paris, einem Zylinder aus einer Pt-Ir-Legierung von 39 mm Höhe und gleichem Durchmesser.

1 Sekunde ist die Zeitdauer von $9\,192\,631\,770$ Schwingungsperioden der Strahlung des ^{133}Cs -Isotops.

1 Ampere ist die Stärke eines zeitlich unveränderlichen Stromes, der durch zwei im Vakuum parallel im Abstand von 1 m voneinander angeordnete, geradlinige, unendlich lange Leiter von vernachlässigbar kleinem Querschnitt fließend zwischen diesen Leitern elektrodynamisch eine längenbezogene Kraft von $2 \cdot 10^{-7}$ Newton je 1 m Leiterlänge hervorgerufen würde.

1 Kelvin ist der 273,16te Teil der thermodynamischen Temperatur des Tripelpunktes von Wasser genau definierter Isotopenzusammensetzung.

1 Candela ist die Lichtstärke einer monochromatischen Strahlungsquelle mit einer Frequenz von exakt $540 \cdot 10^{12}$ Hz, deren Strahlstärke in die herausgegriffene Richtung $1/683$ W/sr beträgt.

1 Mol ist die Stoffmenge eines Systems, das so viele Teilchen enthält, wie Atome in $0,012$ kg des Kohlenstoffisotops ^{12}C enthalten sind. (Diese Zahl

$N_A = 6,022\,141 \cdot 10^{23}$ Atome/Mol heißt AVOGADRO-Konstante.)

Dezimale Vielfache und Teile von Einheiten werden durch Voransetzen von Präfixen ausgedrückt (vgl. Tabelle 1.2).

Die Vielzahl möglicher Größen lässt sich auf die sieben Basisgrößen zurückführen. Eine Basisgröße kann nicht weiter auf andere Größen reduziert werden. Daher gibt es für eine Basisgröße keine Definition, sondern nur eine Messvorschrift, mit der ihre Einheit festgelegt wird.

Exkurs 1.1 Vom Urmeter bis zur Neudefinition der Längeneinheit Meter

Die **Längeneinheit Meter** ist seit Ende des 18. Jahrhunderts in Gebrauch. Der Ursprung ist ein Beschluss der französischen Nationalversammlung, ein einheitliches Längenmaß zu schaffen. Das Königreich Bayern trat 1870, noch vor der Reichsgründung, der Internationalen Meterkonvention bei und erhielt als einer der damals 27 beteiligten Staaten eine offizielle Kopie des Prototyps von 1889 aus einer Platin-Iridium-Legierung. Während des 3. Reiches musste Bayern ein Exemplar an die Physikalisch-Technische Reichsanstalt Berlin abgeben.

Der **Meterprototyp** wurde erst 1960 abgelöst, als die Generalkonferenz für Maß und Gewicht das Meter als das $1\,650\,763,73$ -fache der Wellenlänge der von Atomen des Nuklids Krypton-86 im Vakuum ausgesandten Strahlung definierte. Damit wurde eine etwas höhere Genauigkeit definiert.

Da die früheren Definitionen des Urmeters auf der Basis des internationalen Prototyps bzw. einer bestimmten Wellenlänge im Vergleich zur mit Atomuhren gemessenen SI-Basiseinheit Sekunde relativ ungenau waren, entschloss man sich, das Meter neu zu definieren. Seit 1983 ist die SI-Basiseinheit Meter wie folgt festgelegt:

1 Meter ist die Strecke, die das Licht im Vakuum in einer Zeit von $1/299\,792\,458$ Sekunden durchläuft.

Tabelle 1.2 Präfixe für dezimale Vielfache und Teile von Einheiten (DIN 1301, Auszug)

Präfixe	Kurzzeichen	Bedeutung der Präfixe
Exa	E	10^{18} -Faches der Einheit
Peta	P	10^{15} -Faches der Einheit
Tera	T	10^{12} -Faches der Einheit
Giga	G	10^9 -Faches der Einheit
Mega	M	10^6 -Faches der Einheit
Kilo	k	10^3 -Faches der Einheit
Hekto	h	10^2 -Faches der Einheit
Deka	da	10^1 -Faches der Einheit
Dezi	d	10^{-1} -Faches der Einheit
Zenti	c	10^{-2} -Faches der Einheit
Milli	m	10^{-3} -Faches der Einheit
Mikro	μ	10^{-6} -Faches der Einheit
Nano	n	10^{-9} -Faches der Einheit
Piko	p	10^{-12} -Faches der Einheit
Femto	f	10^{-15} -Faches der Einheit
Atto	a	10^{-18} -Faches der Einheit

Alle anderen Größen sind **abgeleitete Größen** und können entsprechend ihrer Definition als solche dargestellt werden. Als Beispiel einer abgeleiteten Größe soll die Kraft betrachtet werden. Für sie gilt das physikalische Gesetz:

$$\text{Kraft} = \text{Masse} \cdot \text{Beschleunigung}$$

$$F = m \cdot a$$

Mit der Masse $m = 1$ kg als Basisgröße und der Beschleunigung $a = 1$ m/s² als bereits abgeleitete Größenart ergibt sich:

$$F = m \cdot a = 1 \text{ kg} \cdot 1 \text{ m/s}^2 = 1 \text{ kg} \cdot \text{m/s}^2 = 1 \text{ N}$$

Die abgeleitete Einheit $\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$ hat die neue Bezeichnung Newton erhalten. 1 N ist daher die Kraft F , die der Masse $m = 1 \text{ kg}$ die Beschleunigung $a = 1 \text{ m/s}^2$ erteilt.

Tabelle 1.3 Einige abgeleitete Größenarten und Einheiten des Internationalen Einheitensystems

Größenart	Einheit	physikal. Gleichung	Einheitengleichung
Kraft	N (Newton)	$F = m \cdot a$	$\text{N} = \text{kg} \cdot \text{m} / \text{s}^2$
Druck	Pa (Pascal)	$p = F / A$	$\text{Pa} = \text{kg} / (\text{m} \cdot \text{s}^2)$
Energie	J (Joule)	$W = F \cdot s$	$\text{J} = \text{kg} \cdot \text{m}^2 / \text{s}^2$
Leistung	W (Watt)	$P = W / t$	$\text{W} = \text{kg} \cdot \text{m}^2 / \text{s}^3$
Frequenz	Hz (Herz)	$f = 1/t$	$\text{Hz} = 1/\text{s}$

Viele der häufig verwendeten Einheiten sind keine SI-Einheiten. Sie sind jedoch Vielfache von SI-Einheiten, wie z. B. die Einheit Liter ($1 \text{ l} = 10^{-3} \text{ m}^3$). In der folgenden Tabelle 1.4 sind einige gebräuchliche Umrechnungsfaktoren für übliche Einheiten zusammengestellt.

Tabelle 1.4 Umrechnungsfaktoren häufig verwendeter Einheiten

Basisgröße	Basiseinheit Name	Einheitenzeichen
Zeit (t)	Minute (min)	1 min = 60 s
	Stunde (h)	1 h = 3 600 s
	Tag (d)	1 d = 86 400 s
	Jahr (a)	1 a = 31 536 000 s
Länge (l)	Ångström (Å)	1 Å = 10^{-10} m
Volumen (V)	Liter (l)	1 l = 10^{-3} m^3
Druck (p)	Bar (bar)	1 bar = 100 000 Pa
Energie (E)	Elektronvolt (eV)	1 eV = $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

1.2 Größen- und Zahlenwertgleichungen

Größengleichungen sind im Unterschied zu den früher häufig verwendeten Zahlenwertgleichungen unabhängig von den verwendeten Einheiten und enthalten daher auch keine Umrechnungsfaktoren. Es

ist daher zweckmäßig, Definitionen und Gesetze stets als Größengleichungen anzugeben.

Größengleichungen sind Gleichungen zwischen physikalischen Größen. Sie enthalten nur die Symbole der physikalischen Größen und Zahlenwerte, die aus mathematischen Operationen entstanden sind. Andere Zahlenwerte oder Zeichen, die aus der Umrechnung unterschiedlicher Einheiten stammen, enthalten sie nicht.

In Größengleichungen ist die physikalische Größe vollständig angegeben, also als Produkt aus Zahlenwert und Einheit. Folgendes Beispiel soll diesen Sachverhalt verdeutlichen:

$$\begin{aligned} \text{Kraft} &= \text{Masse} \cdot \text{Beschleunigung} \\ F &= m \cdot g \end{aligned}$$

Bei einer Masse von $m = 90 \text{ kg}$ sind der Zahlenwert $\{m\} = 90$ und die Einheit $[m] = \text{kg}$ in die Größengleichung einzusetzen. Mit der Fallbeschleunigung von $g = 9,81 \text{ m/s}^2$ ist ebenso zu verfahren. Im Internationalen Einheitensystem ergibt sich:

$$F = m \cdot g = 90 \text{ kg} \cdot 9,81 \text{ m/s}^2 = 882,9 \text{ kg} \cdot \text{m/s}^2$$

Mit $1 \text{ kg} \cdot \text{m/s}^2 = 1 \text{ N}$ ist die Kraft $F = 882,9 \text{ N}$.

Im Technischen Einheitensystem wäre

$$m = \frac{F}{g} = \frac{90 \text{ kp}}{9,81 \text{ m/s}^2} = 9,17 \frac{\text{kp} \cdot \text{s}^2}{\text{m}}$$

Wird die Kraft $F = 882,9 \text{ N}$ in die Krafteinheit des Technischen Einheitensystems umgerechnet, so ergibt sich mit $1 \text{ kp} = 9,81 \text{ N}$:

$$F = 882,9 \text{ N} = 882,9 \text{ N} \cdot (1/9,81) \cdot \text{kp/N} = 90 \text{ kp}$$

Mathematische Beziehungen zwischen reinen Zahlen werden **Zahlenwertgleichungen** genannt. Sie werden nur in Sonderfällen verwendet, z. B. bei der Umrechnung verschiedener Temperatureinheiten. Die gebräuchlichste Einheit ist Grad Celsius. In den USA ist auch die Einheit degree Fahrenheit in Gebrauch. Die meistverwendete Einheit für wissenschaftliche Zwecke ist das Kelvin.

Die Zahlenwerte der unterschiedlichen Einheiten sind durch Zahlenwertgleichungen verknüpft. Die Umrechnung einer Temperaturangabe von Fah-

renheit in Celsius ist in dem folgenden Beispiel gezeigt:

$$\{\vartheta_C\} = 0,5556 \cdot (\{\vartheta_F\} - 32) \quad (1-2)$$

Nach Gleichung (1-2) lässt sich der Zahlenwert der Celsius-Temperatur errechnen. Für die Temperatur nach der Fahrenheit-Skala ist der reine Zahlenwert einzusetzen. Für 140 °F ergibt sich beispielsweise:

$$\{\vartheta_C\} = 0,5556 \cdot (140 - 32) = 60$$

Weitere Temperaturumrechnungsformeln sind in Tabelle 1.5 zusammengestellt.

Tabelle 1.5 Temperaturumrechnungsformeln häufig verwendete Einheiten wie Grad Celsius (°C), Grad Fahrenheit (°F), Kelvin (K), Grad Rankine (°Ra) und Grad Réaumur (°Re)

Umrechnungsformeln	
$\{\vartheta_C\} = 0,5556 \cdot (\{\vartheta_F\} - 32)$ $\{\vartheta_F\} = (1,80 \cdot \{\vartheta_C\}) + 32$	Grad Celsius ↔ Grad Fahrenheit
$\{\vartheta_C\} = \{T\} - 273,15$ $\{T\} = \{\vartheta_C\} + 273,15$	Grad Celsius ↔ Kelvin
$\{\vartheta_C\} = 0,5556 \cdot (\{\vartheta_{Ra}\} - 491,67)$ $\{\vartheta_{Ra}\} = (1,80 \cdot \{\vartheta_C\}) + 491,67$	Grad Celsius ↔ Grad Rankine
$\{\vartheta_C\} = 1,25 \cdot \{\vartheta_{Re}\}$ $\{\vartheta_{Re}\} = 0,80 \cdot \{\vartheta_C\}$	Grad Celsius ↔ Grad Réaumur

Neben diesen wichtigsten Temperaturskalen gibt es noch eine Reihe veralteter Skalen, wie die nach DELISLE, NEWTON oder RØMER.

1.3 Zustandsgrößen und Prozessgrößen

Eine **Zustandsgröße (Zustandsvariable)** ist eine physikalische Größe oder ein Parameter in einer Zustandsgleichung, die nur vom aktuellen Zustand eines betrachteten Systems abhängt. Der Weg, auf dem dieser Zustand erreicht wurde, ist daher nicht von Interesse. Eine Zustandsgröße beschreibt nur eine Eigenschaft des Systems in diesem Zustand.

Temperatur, Druck, Masse, Dichte, Energie und Entropie sind Beispiele von Zustandsgrößen.

In der Thermodynamik wird ein System eindeutig beschrieben, beispielsweise durch Angabe der Zustandsgrößen Druck p , Temperatur T , Volumen V , Stoffmenge n bzw. Masse m , Enthalpie H und Entropie S . Diese Zustandsgrößen bleiben konstant, wenn sich das System im thermodynamischen Gleichgewicht befindet.

Physikalische Größen, die den Zustand eines thermodynamischen Systems beschreiben, werden thermodynamische Zustandsgrößen genannt. Es wird unterschieden:

Thermische Zustandsgrößen: Temperatur T , Volumen V und Druck p .

Kalorische Zustandsgrößen: Innere Energie U , Enthalpie H , Entropie S und weitere.

Spezifische Zustandsgrößen: Physikalische Größen, die in der Regel auf die Masse eines Stoffes oder Körpers oder auf Raumdimensionen eines Systems (Volumen, Flächeninhalt, Länge) bezogen sind. Nach DIN-Norm ist der Begriff spezifisch jedoch nur für den Massenbezug reserviert. Spezifische Größen werden mit Kleinbuchstaben bezeichnet (Ausnahmen: Masse m und Stoffmenge n). Beispiel: Spezifisches Volumen $v = V/m$.

Molare Zustandsgrößen: Auf die Stoffmenge n (Substanzmenge, Molmenge) bezogene Zustandsgrößen, auch stoffmengenbezogene Zustandsgrößen genannt. Sie werden durch den Index m gekennzeichnet. Beispiel: Molares Volumen $V_m = V/n$.

Extensive Zustandsgrößen: Physikalische Größen, die zur Teilchenzahl proportional sind. Der Wert einer solchen Zustandsgröße ändert sich mit der Größe des betrachteten Systems. Beispiele sind Masse m , Stoffmenge n , Volumen V , Enthalpie H und Entropie S . Das Pendant der extensiven Größe ist die intensive Größe.

Intensive Zustandsgrößen: Physikalische Größen, die sich bei unterschiedlicher Größe des betrachteten Systems nicht ändern. Es werden **systemeigene intensive Größen** wie beispielsweise Temperatur T und Druck p und **stoffeigene intensive Größen** wie alle spezifischen und molaren Größen unterschieden.

Es ist natürlich auch möglich, extensive in intensive Größen umzuwandeln, indem diese auf eine

Exkurs 1.2 Beispiele von wegunabhängigen Zustandsgrößen

Das Volumen einer definierten Gasmenge Luft wird durch Änderung des Druckes und der Temperatur von einem bestimmten Anfangswert V_A zu einem bestimmten Endwert V_E gebracht. Experimentell lässt sich feststellen, dass die Reihenfolge, in der die Druck- und Temperaturänderung vorgenommen wurde, keinen Einfluss auf die Volumenänderung ΔV hat. Die Änderung des Volumens ist immer gleich groß und unabhängig vom Weg.

Ein Bergsteiger hat auf einem Berggipfel eine bestimmte, von der Höhe des Berges abhängige potenzielle Energie. Es ist gleichgültig, auf welchen Weg der Bergsteiger den Gipfel erreicht hat. Die Arbeit hingegen, die der Bergsteiger aufzuwenden hat, um auf den Gipfel zu gelangen (Energie), hängt natürlich vom zurückgelegten Weg ab.

bestimmte Masse (spezifische Größe) oder auf eine bestimmte Stoffmenge (molare Größe) bezogen werden. Das Volumen ist daher eine extensive Größe, während das molare Volumen im Unterschied hierzu eine intensive Größe darstellt.

Im Unterschied zu Zustandsgrößen beschreiben **Prozessgrößen** einen Prozessschritt zwischen zwei Zuständen. Sie stellen keine Eigenschaften des Systems dar, sondern beschreiben einen Austauschprozess zwischen zwei Systemen oder zwischen einem System mit seiner Umgebung. Prozessgrößen sind **wegabhängig**, also abhängig davon, wie der Prozess geführt wird.

1.4 Zustandsfunktionen

Zustandsgleichungen stellen einen funktionalen Zusammenhang zwischen thermodynamischen Zustandsgrößen her, mit deren Hilfe sich der Zustand eines thermodynamischen Systems beschreiben lässt. Eine der Zustandsgrößen wird als **Zustandsfunktion** gewählt und die anderen von ihr abhängigen Zustandsgrößen als **Zustandsvariablen**. Mit Zustandsgleichungen lassen sich Eigenschaften von Gasen, Flüssigkeiten, Fluidgemischen und Feststoffen beschreiben.

Die bekanntesten Zustandsgleichungen dienen der Beschreibung von Gasen und Flüssigkeiten. Die wichtigste und zugleich auch einfachste Zustandsgleichung dieser Art ist die **allgemeine Gasgleichung**.

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (1-3)$$

p Druck, V Volumen, n Stoffmenge, T Temperatur, R allgemeine Gaskonstante

Es konnte experimentell gezeigt werden, dass diese Gleichung (1-3) auf viele Gase näherungsweise bei geringen Drücken und hohen Temperaturen anwendbar ist. Bei kleinen spezifischen Volumina und hohen Drücken treten zu große Abweichungen von der durch die thermische Zustandsgleichung des idealen Gases gegebene Gesetzmäßigkeit auf. Diese können dann nicht mehr vernachlässigt werden.

Eine Möglichkeit zur Berücksichtigung der Abweichungen besteht darin, die thermische Zustandsgleichung des idealen Gases durch einen Realgasfaktor Z zu korrigieren:

$$p \cdot V = Z \cdot n \cdot R \cdot T \quad (1-4)$$

p Druck, V Volumen, Z Realgasfaktor, n Stoffmenge, T Temperatur, R allgemeine Gaskonstante

Für ideale Gase ist $Z = 1$, für reale Gase werden **Virialkoeffizienten** (Kräfte zwischen den Molekülen) angehängt, die experimentell, in manchen Fällen auch rechnerisch, zu ermitteln sind:

$$Z = \frac{p \cdot V}{n \cdot R \cdot T} = 1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \frac{D(T)}{V_m^3} \quad (1-5)$$

Der Realgasfaktor ist vom physikalischen Zustand abhängig. $B(T)$, $C(T)$, $D(T)$ usw. sind die Virialkoeffizienten. In Bild 1.1 ist die Abhängigkeit des Realgasfaktors Z für trockene Luft vom Druck p und der Temperatur T gezeigt.

Der holländische Physiker **VAN DER WAALS** entwickelte eine historisch interessante Gleichung, welche die Kräfte zwischen den Molekülen als Ursache für die Abweichung berücksichtigte. Die Zustandsgleichung enthält außer den bekannten Größen zwei Parameter a und b , die man experimentell für ein gegebenes Gas bestimmen muss. Parameter a ist ein Maß für die Stärke des anziehenden Teils des **intermolekularen Potentials**, und b ist ein Maß für das **Mindestvolumen**, das die Moleküle in Anspruch nehmen können.

Zustandsgleichungen realer Gase werden am besten als empirische Gleichungen angesehen, de-

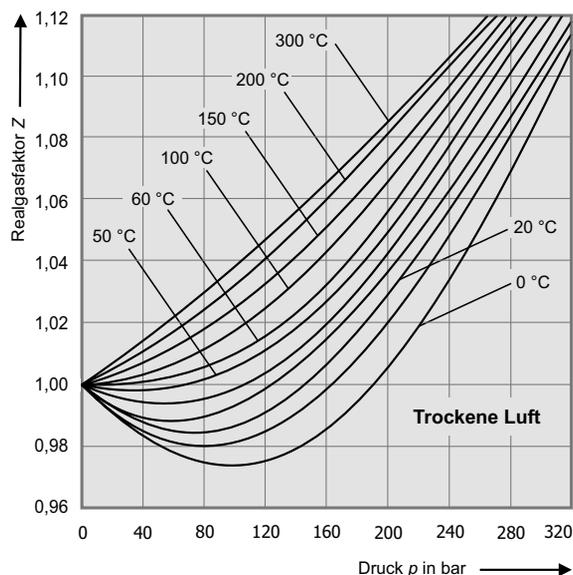


Bild 1.1 Realgasfaktor Z für trockene Luft

ren Funktionsform gewählt wurde, um experimentell gefundene p - V - T -Daten wiederzugeben.

$$p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V - n \cdot b} - \frac{n^2 \cdot a}{V^2} \quad (1-6)$$

p Druck, n Stoffmenge, R allgemeine Gaskonstante, T Temperatur, V Volumen, a Stoffkonstante, b Stoffkonstante

Die VAN-DER-WAALS-Zustandsgleichung basiert zwar auf nicht sehr genauen Korrekturkonstanten, ist aber die am häufigsten verwendete Gleichung. Eine weitere nützliche Zustandsgleichung ist die REDLICH-KWONG-Zustandsgleichung:

$$p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V - n \cdot b} - \frac{n^2 \cdot a}{\sqrt{T} \cdot V \cdot (V + n \cdot b)} \quad (1-7)$$

p Druck, n Stoffmenge, R allgemeine Gaskonstante, T Temperatur, V Volumen, a Stoffkonstante, b Stoffkonstante

Obwohl in beiden Gleichungen dieselben Symbole für die Korrekturkonstanten a und b verwendet werden, haben sie für ein gegebenes Gas unterschiedliche Werte.

1.5 Gehalts- und Konzentrationsangaben

Eine Mischphase ist eine Phase, die aus mehreren Stoffen, den Komponenten, besteht. Sie kann gasförmig, flüssig oder fest sein. Gasförmige Mischphasen werden auch **Gasgemische** genannt, flüssige Mischungen auch **Lösungen** und feste Mischphasen auch **Mischkristalle** oder feste Lösungen. Gemenge sind im Unterschied zu Gemischen keine Mischphasen, sondern heterogene Mehrphasensysteme.

Ein **ideales Gemisch** liegt vor, wenn sich bei isothermer ($T = \text{konst.}$) und isobarer ($p = \text{konst.}$) Reaktionsführung bei der Gemischbildung das Volumen, die innere Energie, die Enthalpie und die Wärmekapazität als Summe der jeweiligen Einzelstoffe ergeben. Viele Fluide (Gase und Flüssigkeiten) lassen sich so betrachten. Bei **realen Gemischen** stellen sich dagegen Mischungseffekte ein, d. h., das Volumen der Mischung ist nicht unbedingt gleich der Summe der Volumina der beiden Reinstoffe vor der Mischung. Mischt man beispielsweise 1,0 Liter Wasser mit 1,0 Liter Ethanol, so ist das Volumen des Gemisches mit ca. 1,9 Liter kleiner als die Summe der Einzelvolumina (**negatives Exzessvolumen, Volumenkontraktion**). Auch der umgekehrte Effekt ist bekannt und wird als **positives Exzessvolumen (Volumendilatation)** bezeichnet.

Hat ein Gemisch an allen Stellen die gleichen Eigenschaften, so wird es **homogen** genannt, es bildet eine Phase. Ist die Mischbarkeit jedoch begrenzt, so bilden sich mehrere Phasen wie z. B. Öl/Wasser- oder Wasser/Luft-Systeme (**heterogene Gemische**). Bei Flüssigkeiten ist von einer Lösung die Rede, wenn druck- und temperaturabhängig in Wasser nur wenig Öl oder in Öl nur wenig Wasser löslich ist.

Zur Beschreibung einer homogenen Mischphase lässt sich für jeden einzelnen Stoff i eine der folgenden Größen verwenden: die Masse m_i , das Volumen V_i oder die Stoffmenge n_i . V_i ist das Volumen, das der Stoff i allein bei gegebener Temperatur und Druck und vorliegendem Aggregatzustand einnehmen würde.

Im Internationalen Einheitensystem ist die **Stoffmenge** eine Basisgröße, deren Basiseinheit das Mol

ist (vgl. Abschn. 1.1). Die Stoffmenge von 1 mol eines Stoffes besteht aus ebenso vielen Einzelteilchen (Atome, Moleküle oder Ionen), wie Atome in $12 \cdot 10^{-3}$ kg des Kohlenstoffnuklids ^{12}C enthalten sind. Bei der Verwendung der Basisgröße Stoffmenge müssen daher die einzelnen Teilchen des Systems genau spezifiziert sein. Es darf nicht heißen 1 mol Sauerstoff, sondern es muss zum Ausdruck gebracht werden, ob es sich um Sauerstoffatome (O), Sauerstoffmoleküle (O_2) oder Ozon (O_3) handelt. Es muss daher geschrieben werden: 1 mol O $\hat{=}$ 16 g, 1 mol O_2 $\hat{=}$ 32 g bzw. 1 mol O_3 $\hat{=}$ 48 g.

Eine Mischphase wird durch die Materiemenge (Masse, Stoffmenge oder Molvolumen) jeder Komponente beschrieben. Von Interesse ist im Allgemeinen nur der intensive, d. h. von der Größe des Systems unabhängige Zustand. Bei den Einzelmengen wird auf eine extensive Zustandsgröße bezogen, d. h. eine zur Materiemenge proportionale Größe, wie Masse, Stoffmenge oder Molvolumen (vgl. Abschn. 1.3). Die Einzelmengen bestimmen die Zusammensetzung der Mischphase. Zusätzlich werden zwei voneinander unabhängige intensive Zustandsgrößen benötigt, z. B. Druck und Temperatur.

Um die Menge des gelösten Stoffes im Lösungsmittel zu charakterisieren, gibt es verschiedene Möglichkeiten:

- Angabe des Massenanteils w
- Angabe des Stoffmengenanteils x
- Angabe des Volumenanteils φ
- Angabe der Massenkonzentration β
- Angabe der Stoffmengenkonzentration c
- Angabe der Volumenkonzentration σ

Soll die Anteilsgröße angegeben werden, so werden stets Quotienten gleicher Größen wie Masse, Volumen oder Stoffmenge verwendet. Bei der Angabe einer Konzentration wird die Menge des gelösten Stoffes als Masse, Volumen oder Stoffmenge auf das Volumen der Flüssigkeit bezogen. Konzentrationsangaben gelten immer nur für eine gegebene Temperatur.

1.5.1 Massenanteil

Der Massenanteil (Formelzeichen w) einer Komponente an einem Stoffgemisch ist die anteilige Masse dieser Komponente an der Gesamtmasse des Stoffgemisches. Berechnet wird der Massenanteil der Komponente i als Quotient aus der Masse der Komponente m_i und der Summe aller Massen des Stoffgemisches aus k Komponenten.

$$w_i = \frac{m_i}{\sum_{j=1}^k m_j} \quad (1-8)$$

Der Massenanteil einer Komponente des Gemisches liegt zwischen 0 und 1:

$$0 \leq w_i \leq 1 \quad (1-9)$$

Die Massenanteile aller k Bestandteile eines Stoffgemisches addieren sich zu 1.

$$\sum_{i=1}^k w_i = 1 \quad (1-10)$$

Multipliziert man den Massenanteil mit 100%, so kann man ihn auch als prozentuale Größe angeben, also Gewichtsprozent (Gew.-%) bzw. Massenprozent. Dies sollte nach DIN 1 310 jedoch vermieden werden.

1.5.2 Stoffmengenanteil

Der Stoffmengenanteil (Formelzeichen x) einer Komponente an einem Stoffgemisch ist die relative Anzahl der Teilchen (Atome, Moleküle, Ionen) dieser Komponente an der Gesamtteilchenzahl des Stoffgemisches. Im Unterschied dazu beschreibt das **Stoffmengenverhältnis** die relative Anzahl an Teilchen der Komponenten zueinander.

Berechnet wird der Stoffmengenanteil der Komponente i als Quotient aus der Stoffmenge der Komponente n_i und der Summe aller Stoffmengen des Stoffgemisches aus k Komponenten.

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^k n_j} \quad (1-11)$$

Der Stoffmengenanteil einer Komponente des Gemisches liegt zwischen 0 und 1:

$$0 \leq x_i \leq 1 \quad (1-12)$$

Die Stoffmengenanteile aller k Bestandteile eines Stoffgemisches addieren sich zu 1.

$$\sum_{i=1}^k x_i = 1 \quad (1-13)$$

Multipliziert man den Stoffmengenanteil mit 100 %, so kann man ihn als prozentuale Größe angeben, also Stoffmengenprozent oder Molprozent (Mol-%).

1.5.3 Volumenanteil

Der Volumenanteil (Formelzeichen φ) einer Komponente an einem Stoffgemisch ist das anteilige Volumen dieser Komponente an der Summe der Volumina aller Komponenten des Stoffgemisches. Berechnet wird der Volumenanteil der Komponente i als Quotient aus dem Volumen der Komponente V_i und der Summe aller Volumina des Stoffgemisches aus k Komponenten.

$$\varphi_i = \frac{V_i}{\sum_{j=1}^k V_j} \quad (1-14)$$

Der Volumenanteil einer Komponente des Gemisches liegt zwischen 0 und 1:

$$0 \leq \varphi_i \leq 1 \quad (1-15)$$

Die Volumenanteile aller k Bestandteile eines Stoffgemisches addieren sich zu 1.

$$\sum_{i=1}^k \varphi_i = 1 \quad (1-16)$$

Multipliziert man den Volumenanteil mit 100 %, so kann man ihn auch als prozentuale Größe angeben, also Volumenprozent (Vol-%). Bei der Zusammensetzung von Gasen oder bei der Festlegung von Explosionsgrenzen ist diese Angabe üblich.

1.5.4 Massenkonzentration

Die Massenkonzentration (Formelzeichen β) ist eine Gehaltsangabe, bei der die Masse m_i eines Stoffes i auf das Volumen V eines Stoffgemisches oder einer Lösung bezogen angegeben wird.

$$\beta_i = \frac{m_i}{V} \quad (1-17)$$

Die SI-Einheit lautet $[\beta] = \text{kg/m}^3$. Bei Arbeiten im Labor wird meistens die Einheit g/l verwendet.

1.5.5 Stoffmengenkonzentration

Die Stoffmengenkonzentration (Formelzeichen c) ist eine Gehaltsangabe, bei der die Stoffmenge n_i eines Stoffes i , bezogen auf das Volumen V eines Stoffgemisches oder einer Lösung, angegeben wird.

$$c_i = \frac{n_i}{V} \quad (1-18)$$

Die SI-Einheit lautet $[c] = \text{mol/m}^3$. Bei Arbeiten im Laboratorium wird meistens die Einheit mol/l verwendet.

1.5.6 Volumenkonzentration

Die Volumenkonzentration (Formelzeichen σ) ist eine Gehaltsangabe für Mischphasen, insbesondere von Lösungen, bei der das Volumen V_i eines Stoffes i , bezogen auf das Gesamtvolumen V eines Stoffgemisches oder einer Lösung, angegeben wird.

$$\sigma_i = \frac{V_i}{V} \quad (1-19)$$

Die SI-Einheit lautet $[\sigma] = \text{m}^3/\text{m}^3$. Bei Arbeiten im Laboratorium wird meistens die Einheit l/l verwendet. Die Volumenkonzentration unterscheidet sich von der Gehaltsangabe Volumenanteil, da bei der Volumenkonzentration eine mögliche Volumenkontraktion mit berücksichtigt ist.

1.5.7 Molalität

Die Molalität (Formelzeichen b) ist der Quotient aus der Stoffmenge n_i des gelösten Stoffes i und der Masse m_{Lsgm} des Lösungsmittels.

$$b = \frac{n_i}{m_{\text{Lsgm}}} \quad (1-20)$$

Die SI-Einheit lautet $[b] = \text{mol/kg}$.

1.5.8 Aktivität

Aufgrund interionischer Wechselwirkungen in konzentrierten Lösungen ist die **wirksame Konzentration** oder Aktivität der Lösung kleiner als die tatsächliche Konzentration. Die Abweichungen sind umso größer, je höher die Konzentrationen der Stoffe sind.

$$a = f \cdot \frac{c}{c^\circ} \quad (1-21)$$

a Aktivität, f Aktivitätskoeffizient, c Stoffmengenkonzentration, c° Standard-Stoffmengenkonzentration (1 mol/l)

1.6 Umrechnungen und Mischungsrechnung

Im Laboratorium werden mitunter Lösungen hergestellt, indem zwei Lösungen unterschiedlichen Massenanteils zu einer neuen Lösung vermischt werden. Manchmal wird auch eine Lösung hergestellt, indem eine höherkonzentrierte Lösung mit Lösungsmittel (z. B. Wasser) verdünnt wird. Die Mengen bzw. die Massenanteile werden mit der **Mischungsrechnung** berechnet:

$$m_1 w_1 + m_2 w_2 + \dots = (m_1 + m_2 + \dots) w_{\text{Mischung}} \quad (1-22)$$

m_1 Masse der Lösung 1, m_2 Masse der Lösung 2,
 w_1 Massenanteil der Lösung 1, w_2 Massenanteil der Lösung 2,
 w_{Mischung} Massenanteil der entstandenen Mischung

Benutzt man zum Verdünnen einer Lösung reines Lösungsmittel, so beträgt der Massenanteil des reinen Lösungsmittels $w_2 = 0$.

Beispiel 1.1: Es sollen 2,5 kg Schwefelsäure mit $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 15\%$ aus einer konzentrierten Schwefelsäure ($w = 95\%$) mit Wasser hergestellt werden. Welche Masse an konz. Schwefelsäure und welche Masse an Wasser sind abzuwiegen?

1. Zunächst wird die Mischungsgleichung aufgestellt und werden die Daten der Aufgabe definiert:

$$m_1 \cdot w_1 + m_2 \cdot w_2 = (m_1 + m_2) \cdot w_{\text{Mischung}}$$

$$m_1 = \text{Schwefelsäure, } w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 95\%$$

$$m_2 = \text{Wasser}$$

Beide Massen ergeben zusammen nach dem Mischen 2 500 g Lösung ($m_1 + m_2 = 2\,500\text{ g}$)

$$m_2 = 2\,500\text{ g} - m_1$$

$$w_1 = 95\%$$

$$w_2 = 0\%$$

$$w_{\text{Mischung}} = 15\%$$

2. Die Daten werden in die Mischungsgleichung eingesetzt:

$$m_1 \cdot 95\% + (2\,500\text{ g} - m_1) \cdot 0\% = 2\,500\text{ g} \cdot 15\%$$

Für m_1 ergibt sich nach Umstellung der Gleichung:

$$m_1 = 395\text{ g Schwefelsäure mit } w = 95\%.$$

3. Die Menge an Wasser kann aus der Gesamtmenge herzustellender Schwefelsäure berechnet werden. Masse der 95%-Schwefelsäure und Masse Wasser ergeben zusammen 2 500 g.

$$m_2 = 2\,500\text{ g} - m_1 = 2\,500\text{ g} - 395\text{ g} = 2\,105\text{ g Wasser}$$

4. Es werden 2 105 g Wasser vorgelegt und langsam darin 395 g Schwefelsäure mit $w = 95\%$ eingerührt. Man erhält 2,5 kg Schwefelsäure mit einer Konzentration von 15%.

In der Praxis muss schnell gerechnet werden. Formt man die Mischungsgleichung (1-22) für zwei Komponenten um, dann erhält man:

$$m_1 w_1 + m_2 w_2 = (m_1 + m_2) w_{\text{Mischung}}$$

$$m_1 w_1 - m_1 w_{\text{Mischung}} = m_2 w_{\text{Mischung}} - m_2 w_2$$

$$m_1 (w_1 - w_{\text{Mischung}}) = m_2 (w_{\text{Mischung}} - w_2)$$

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{w_{\text{Mischung}} - w_2}{w_1 - w_{\text{Mischung}}} \quad (1-23)$$

Die Differenzen ($w_{\text{Mischung}} - w_2$) zu ($w_1 - w_{\text{Mischung}}$) verhalten sich wie die Massen der beiden Komponenten. Dieses Verhältnis lässt sich in Form eines Kreuzes, dem **Mischungskreuz** (Andreaszkreuz), darstellen und damit das Massenverhältnis berechnen:

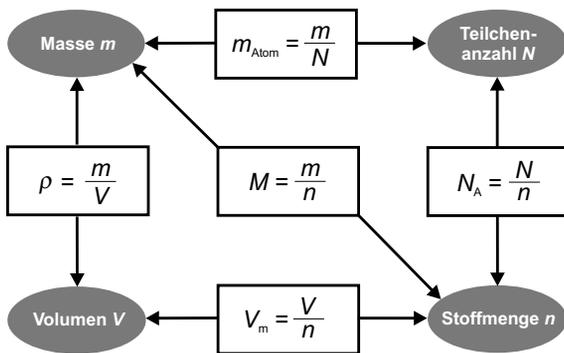
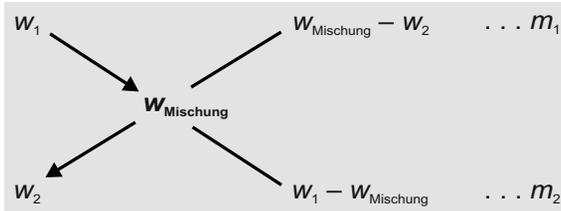


Bild 1.2 Umrechnungsformeln von Masse m in Teilchenanzahl N , Volumen V und Stoffmenge n mit der Dichte ρ und der molaren Masse M

Zur schnellen Umrechnung von Stoff- und Gehaltsgrößen können die Gleichungen in Bild 1.2 genutzt werden.

Beispiel 1.2: Welche Masse an Natriumchloridlösung mit einem Massenanteil von $w(\text{NaCl}) = 18\%$ muss zu 500 g einer Lösung mit einem Massenanteil von $w(\text{NaCl}) = 8\%$ gegeben werden, damit eine Mischung mit $w(\text{NaCl}) = 10\%$ entsteht?

- Zunächst werden die Daten der Aufgabe definiert: $w_1 = 18\%$, $w_2 = 8\%$ und $w_{\text{Mischung}} = 10\%$ und entsprechend dem Mischungskreuz eingesetzt.
- Aus der Differenzbildung ergibt sich:
 $w_{\text{Mischung}} - w_2 = 10\% - 8\% = 2\% \Rightarrow m_1 = 2$
 $w_1 - w_{\text{Mischung}} = 18\% - 10\% = 8\% \Rightarrow m_2 = 8$
 Die beiden Kochsalzlösungen sind daher im Verhältnis 2 zu 8 bzw. 1 zu 4 miteinander zu mischen.

- Da 500 g einer 8%-NaCl-Lösung mit einer 18%-NaCl-Lösung gemischt werden sollen, erfolgt der nächste Rechenschritt als Dreisatz:
 4 Teile entsprechen 500 g NaCl ($w = 8\%$)
 1 Teil entspricht x g NaCl ($w = 18\%$)
 $x = \frac{1}{4} \cdot 500 \text{ g} = 125 \text{ g NaCl}$ ($w = 18\%$)
- Es werden 125 g der 18%-Kochsalzlösung benötigt, um mit 500 g der 8%-Kochsalzlösung eine Mischkonzentration von 10%-NaCl zu erhalten.

Massenanteil in Stoffmengenanteil

$$w_i = \frac{x_i \cdot M_i}{\sum_{i=1}^k x_i \cdot M_i} \quad (1-24)$$

$$x_i = \frac{w_i}{M_i \cdot \sum_{i=1}^k \frac{w_i}{M_i}} \quad (1-25)$$

w_i Massenanteil der Komponente i in %, x_i Stoffmengenanteil der Komponente i in %, M_i molare Masse der Komponente i in g/mol

Massenanteil in Stoffmengenkonzentration

$$w_i = \frac{c_i \cdot M_i}{\rho \cdot 10} \quad (1-26)$$

$$c_i = \frac{\rho \cdot w_i \cdot 10}{M_i} \quad (1-27)$$

w_i Massenanteil der Komponente i in %, c_i Stoffmengenkonzentration der Komponente i in mol/l, ρ Dichte des Lösung in g/ml, M_i molare Masse der Komponente i in g/mol

Massenanteil in Volumenanteil

$$w_i = \frac{\sigma_i \cdot \rho_i}{\rho} \quad (1-28)$$

$$\sigma_i = \frac{w_i \cdot \rho}{\rho_i} \quad (1-29)$$

w_i Massenanteil der Komponente i in %, σ_i Volumenanteil der Komponente i in %, ρ_i Dichte des reinen Stoffes in g/ml, ρ Dichte der Lösung in g/ml

Massenanteil in Massenkonzentration

$$w_i = \frac{\beta_i}{\rho \cdot 10} \quad (1-30)$$

$$\beta_i = 10 \cdot \rho \cdot w_i \quad (1-31)$$

w_i Massenanteil der Komponente i in %, β_i Massenkonzentration in g/l, ρ Dichte des Lösung in g/ml

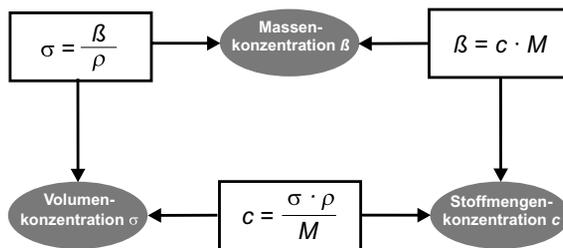


Bild 1.3 Umrechnungsformeln von der Massenkonzentration β in die Stoffmengenkonzentration c und in die Volumenkonzentration σ mit der Dichte ρ und der molaren Masse M

2.1 Fehlerarten

Unter einem Fehler verstand man lange Zeit die Abweichung von einem festgelegten Zustand oder Verfahren in einem bezüglich seiner Funktionen determinierten System. Mittlerweile wurde jedoch diese Definition verändert. Das Deutsche Institut für Normung (DIN) definiert **Fehler** als einen „Merkmalswert, der die vorgegebenen Forderungen nicht erfüllt“ und als „Nichterfüllung einer Anforderung“. Die Anforderung wird dabei definiert als „Erfordernis oder Erwartung, die festgelegt, üblicherweise vorausgesetzt oder verpflichtend ist“.

Grundsätzlich ist jede Messung einer physikalischen Größe mit Fehlern behaftet, wobei man nach DIN 1319 nicht mehr von Fehlern, sondern von **Abweichungen der Messwerte** und von Unsicherheiten bei den Messergebnissen sprechen sollte. Die Empfehlung unterstreicht, dass mit dem Wort Fehler im Zusammenhang mit Messergebnissen nicht ein falsches Ergebnis gemeint ist, sondern die **Streuung der Messwerte** um den „wahren“ Wert der Messgröße, der in der Regel unbekannt ist.

In den üblichen Konventionen wird ein Messergebnis für eine Größe x wie folgt angegeben:

$$x = x_w \pm \Delta x \quad (2-1)$$

Dabei ist x_w der „wahrscheinlichste“ oder „beste“ Schätzwert für das Messergebnis und Δx die Messunsicherheit. Die Angabe bedeutet, dass das Messergebnis mit einer gewissen Sicherheit im Intervall $x_w - \Delta x \leq x \leq x_w + \Delta x$ liegt. Δx wird bei dieser Schreibweise auch als **absolute Messunsicherheit** bezeichnet.

Es sind drei Arten verschiedener Abweichungen von Messwerten (Fehlern) zu unterscheiden, die in

den folgenden Abschnitten näher beschrieben werden:

- grobe Abweichung von Messwerten,
- systematische Abweichung von Messwerten,
- zufällige Abweichung von Messwerten.

2.1.1 Grobe Abweichung von Messwerten

Grobe Abweichungen sind vermeidbare Abweichungen und sollten durch sorgfältiges Arbeiten, kritisches Überprüfen und Kontrollieren der Ergebnisse vermieden werden. Mögliche Ursachen sind:

- Unachtsamkeit
- ungeeignetes Messverfahren
- falsche Bedienung der Messgeräte
- Messbedingungen sind ungeeignet
- Fehler bei der Protokollierung und Auswertung der Messwerte

Treffen eine oder mehrere Ursachen zu, sind die Messungen oder Auswertungen falsch und müssen wiederholt werden. Grobe Abweichungen von Messwerten werden durch keine Fehlertheorie erfasst.

2.1.2 Systematische Abweichung von Messwerten

Bei einer systematischen Abweichung von Messwerten wird das Messergebnis unter gleichen Messbedingungen stets in gleichem Sinne beeinflusst. Bei der Wiederholung der Messung unter gleichen Bedingungen sind die Abweichungen gleich und können somit weder erkannt noch verhindert werden. Beispiele für systematische Abweichungsquellen sind:

- Verwendung falscher Messgeräte
- Alterung der Messgeräte
- ungültige physikalische Gesetze
- Einfluss äußerer Parameter (z. B. Druck, Temperatur, Störfelder)

Systematische Abweichungen lassen sich ganz oder teilweise ausschalten durch Veränderung der Messbedingungen oder Kalibrierung der Messgeräte. Eine Berücksichtigung der systematischen Fehler in der Fehlerrechnung oder der zahlenmäßigen Angabe im Ergebnis (vgl. Gl. 2-1) findet jedoch nicht statt.

2.1.3 Zufällige Abweichung von Messwerten

Selbst bei vollständiger Eliminierung aller systematischen Abweichungen erhält man bei wiederholter Messung der gleichen physikalischen Größe selten übereinstimmende Messergebnisse. Die Messwerte werden immer um den „wahren“ Wert streuen. Diese Abweichung wird als zufällig bezeichnet und lässt sich mit den Gesetzen der Statistik beschreiben. Einige Beispiele für mögliche Ursachen sind im Folgenden gezeigt.

- Messgröße hat einen Zufallscharakter (z. B. radioaktiver Zerfall)
- zufällige und nicht vorhersehbare Einflüsse
- Ableseabweichungen (Parallaxenfehler)
- Schätzungen und Interpolationen auf Mess-Skalen
- unterschiedliche Reaktionszeiten des Experimentators (Stoppuhr)

Zufällige Abweichungen von Messwerten sind nicht vermeidbar. Sie lassen sich jedoch durch Wiederholungsmessungen verringern.

2.2 Darstellung von Messreihen

Bei einer Befragung von 150 Hörern einer Verfahrenstechnik-Vorlesung wurden folgende Daten ermittelt:

- (1) Familienstand
- (2) Studienrichtung
- (3) Interesse an der Vorlesung
- (4) Anzahl der Geschwister
- (5) Anzahl der Hochschulsemeister
- (6) Körpergröße
- (7) Entfernung von der Uni zur Wohnung

Die Gesamtheit aller Hörer der Vorlesung nennt man **Beobachtungsmenge**, den einzelnen Hörer **Beobachtungseinheit**. Die in dem Beispiel erfragten Eigenschaften oder Sachverhalte heißen **Beobachtungsmerkmale**. Bei der Beobachtung werden folgende Merkmalstypen unterschieden:

- qualitative Merkmale (vgl. 1 und 2)
- Rangmerkmale (vgl. 3)
- quantitativ diskrete Merkmale (vgl. 4 und 5)
- quantitativ stetige Merkmale (vgl. 6 und 7)

Im Folgenden werden wir uns hauptsächlich mit quantitativen Merkmalen befassen, da in den Naturwissenschaften und der Technik Daten in erster Linie durch Messen oder Zählen gewonnen werden. Es ist daher zunächst davon auszugehen, dass zu jeder Beobachtungseinheit ein quantitatives Merkmal gehört oder dass die verschiedenen Merkmale getrennt voneinander untersucht werden sollen.

Beispiel 2.1: Häufigkeitsverteilungen einer Stichprobe

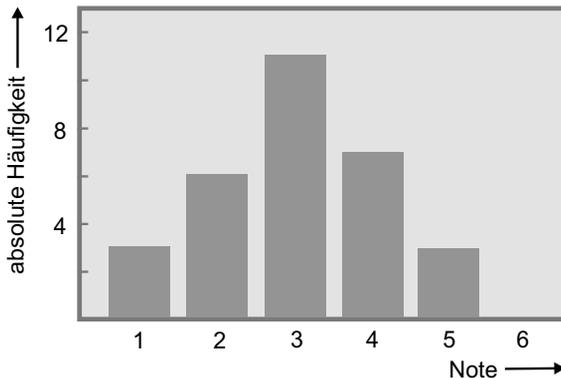
30 Studenten in einem Vorkurs Mathematik erhielten in der Reihenfolge ihrer Matrikelnummer folgende Noten für die Abschlussklausur: 3, 2, 5, 3, 4, 3, 5, 4, 3, 2, 3, 4, 2, 3, 3, 2, 3, 4, 5, 1, 3, 2, 1, 4, 4, 3, 2, 1, 4, 3.

In Tabelle 2.1 sind die Zahlenwerte dieser zunächst völlig ungeordneten Liste als Strichliste oder Häufigkeitstabelle dargestellt. Die Anzahl der einzelnen Striche ergibt die absoluten Häufigkeiten der jeweiligen Noten.

Tabelle 2.1 Strichliste einer Häufigkeitstabelle

Note	Strichliste	absolute Häufigkeit	relative Häufigkeit	Anteil in %
1		3	0,100	10,0
2		6	0,200	20,0
3		11	0,367	36,7
4		7	0,233	23,3
5		3	0,100	10,0
6		–	–	–
		$n = 30$	$\Sigma = 1,000$	$\Sigma = 100$

Eine grafische Darstellung kann die Übersichtlichkeit noch weiter erhöhen. Es kommen Stabdiagramme, Häufigkeitspolygone oder Histogramme infrage. Ein **Histogramm** besteht aus Rechtecken, deren Grundseiten die verschiedenen Noten als Mittelpunkt besitzen. Die Größen der Balken bilden die absoluten Häufigkeiten der entsprechenden Noten ab, da bei der Bewertung einer Arbeit die Gesamtnote im Allgemeinen aus mehreren Einzelbewertungen ermittelt wird. Liegt dieser Durchschnitt zum Beispiel zwischen 1,5 und 2,5, so erhält der Student die Note 2. Es findet somit bereits hier eine **Klasseneinteilung** statt, d. h., mehrere Werte werden zu einer Klasse zusammengefasst.

**Bild 2.1** Histogramm-Darstellung

Dividiert man die absoluten Häufigkeiten durch die Anzahl der Studenten (Messwerte), so erhält man die relativen Häufigkeiten (vgl. 4. Spalte in Tabelle 2.1), deren Gesamtsumme den Wert 1,000 ergibt. Die Multiplikation der relativen Häufigkeit mit 100 ergibt die prozentualen Anteile (vgl. 5. Spalte in Tabelle 2.1). Die grafischen Darstellungen der absoluten Häufigkeiten haben den Nachteil, dass die ent-

sprechenden Höhen der Balken mit der Anzahl der Beobachtungswerte steigen. Im Unterschied zu den absoluten Häufigkeiten können die relativen Häufigkeiten nie größer als eins werden und bieten sich somit bei immer demselben Maßstab zur grafischen Auswertung an.

Gegeben seien n Beobachtungswerte (Zahlen) x_1, x_2, \dots, x_n , dann wird das n -Tupel $x = x_1, x_2, \dots, x_n$ eine Stichprobe vom Umfang n genannt. Die einzelnen Zahlen x_i nennt man Stichprobenwerte. Die in der Stichprobe vorkommenden verschiedenen Werte heißen Merkmalswerte; sie werden mit $x^*_1, x^*_2, \dots, x^*_N$ bezeichnet. Die Anzahl des Auftretens von x^*_k in einer Stichprobe wird **absolute Häufigkeit** von x^*_k genannt und wird mit $h_k = h(x^*_k)$ bezeichnet. Den Quotienten $r_k = h_k/n$ nennt man **relative Häufigkeit** von x^*_k in der Stichprobe für $k = 1, 2, \dots, N$.

Für die absoluten und relativen Häufigkeiten gelten folgende Eigenschaften:

$$\sum_{k=1}^N h_k = n$$

$$0 \leq r_k \leq 1 \quad \text{für alle } k; \quad \sum_{k=1}^N r_k = 1$$

Die Summe der absoluten Häufigkeiten der Merkmalswerte, die nicht größer als x^*_i sind, werden **absolute Summenhäufigkeit** des Merkmalswertes x^*_i genannt und mit H_i bezeichnet. Es gilt daher

$$H_i = \sum_{k=1}^i h_k \quad (2-2)$$

Die absoluten Summenhäufigkeiten aus Beispiel 2.2 sind in der 3. Spalte der Tabelle 2.2 dargestellt. Mit den relativen Häufigkeiten r_i erhält man als **relative Summenhäufigkeit**

$$R_i = \sum_{k=1}^i r_k \quad (2-3)$$

den relativen Anteil der Merkmalswerte, die nicht größer als x^*_i sind. In Tabelle 2.2 sind die relativen Summenhäufigkeiten für das Beispiel 2.2 in der letzten Spalte berechnet. In Bild 2.2 (unten) sind über den Merkmalswerten die relativen Summen-

häufigkeiten (Punkte) eingezeichnet. Daraus ergibt sich die sog. **empirische Verteilungsfunktion** F als eine Treppenfunktion, deren Treppenstufen in den eingezeichneten Punkten enden. An der Stelle x^*_i ist der Funktionswert $F(x^*_i)$ gleich der relativen Summenhäufigkeit R_i . Die Verteilungsfunktion besitzt nur an den Stellen x^*_i Sprünge der jeweiligen Höhen r_i . Die Sprunghöhen der Treppenfunktion entsprechen den Längen der Stäbe in Bild 2.2 (oben) des Stabdiagramms für die relativen Häufigkeiten.

Beispiel 2.2: Quantitativ-diskretes Merkmal

Ein Mikadospiel besteht aus 41 Stäben mit einer Länge von ca. 180 mm und einer Dicke von ca. 3 mm. Die Enden der Stäbe sind zugespitzt. Die Stäbe sollten absolut gerade und gleich dick sein. Genauere Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass dies nur bedingt der Fall ist. Es hat sich folgende Messreihe zur Länge der Mikadostäbchen ergeben (Angaben in mm):

182, 178, 180, 180, 181, 181, 180, 182, 182, 183, 181, 181, 180, 183, 181, 182, 181, 180, 182, 183, 179, 182, 180, 182, 180, 181, 180, 183, 181, 180, 182, 180, 179, 180, 179, 184, 181, 180, 182, 181, 181.

Tabelle 2.2 Absolute und relative Häufigkeit unterschiedlicher Mikadostäbchen in Bezug auf ihre Länge

Länge der Stäbe x^*_i	absolute Häufigkeit h_i	absolute Summenhäufigkeit H_i	relative Häufigkeit r_i	relative Summenhäufigkeit R_i
178 mm	1	1	0,024	0,024
179 mm	3	4	0,073	0,098
180 mm	12	16	0,293	0,390
181 mm	11	27	0,268	0,659
182 mm	9	36	0,220	0,878
183 mm	4	40	0,098	0,976
184 mm	1	41	0,024	1,000

In Bild 2.2 ist die empirische Verteilungsfunktion gezeigt, deren Sprungstellen die Werte der Messreihe sind. Die jeweiligen Sprunghöhen stellen die relativen Häufigkeiten der Messwerte aus der obigen Messreihe dar.

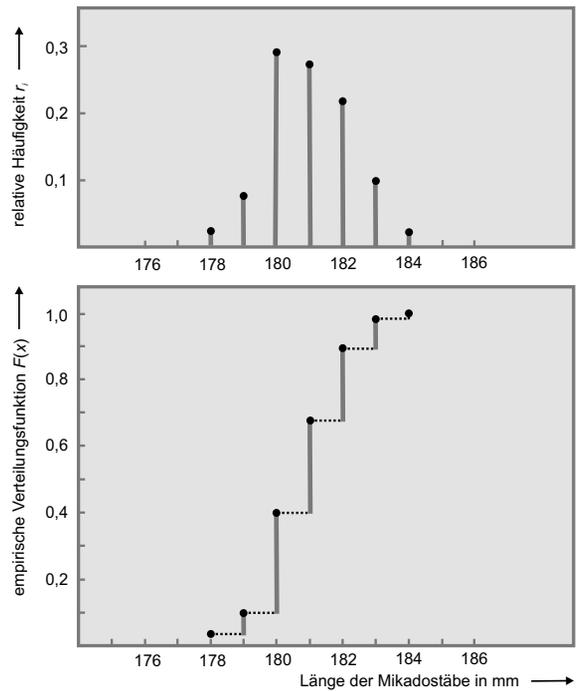


Bild 2.2 Stabdiagramm der relativen Häufigkeit und empirischen Verteilungsfunktion

Beispiel 2.3: Quantitativ-stetiges Merkmal

Es wurde von 150 Raschig-Ringen der Durchmesser bestimmt. Alle Zahlenwerte der Messreihe x_1, \dots, x_n lagen in dem vorgegebenen Intervall (15,10 ... 15,60 mm). Die Werte wurden in Klassen mit einer Klassenbreite von 0,05 mm eingeteilt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.3 dargestellt.

Tabelle 2.3 Absolute und relative Klassenhäufigkeit der Messreihe, bestehend aus 150 Raschig-Ringen

Größe des Intervalls in mm	absolute Klassenhäufigkeit	relative Klassenhäufigkeit
15,11 ... 15,15	1	0,007
15,16 ... 15,20	3	0,020
15,21 ... 15,24	9	0,060
15,26 ... 15,30	17	0,113
15,31 ... 15,34	30	0,200
15,36 ... 15,40	32	0,213
15,41 ... 15,44	27	0,180
15,46 ... 15,50	18	0,120
15,51 ... 15,54	9	0,060
15,56 ... 15,60	4	0,027

In Bild 2.3 ist das dazugehörige Histogramm in der oberen Hälfte gezeigt. Bei der Darstellung der doppelten Klassenbreite (vgl. Bild 2.3, untere Hälfte) ist darauf zu achten, dass der Maßstab (Ordinate) entsprechend geändert wurde. Die relativen Klassenhäufigkeiten sind dann: 0,027, 0,173, 0,413, 0,300 und 0,087.

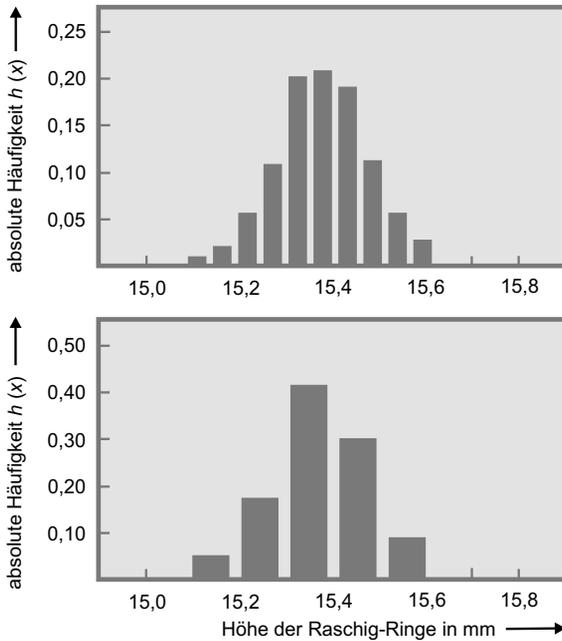


Bild 2.3 Histogramme der Durchmesser-Verteilung von Raschig-Ringen bei unterschiedlicher Klassenbreite

2.3 Erfassung der Messwertabweichung

Wird eine **Messgröße** x nur einmal gemessen, so lässt sich aufgrund statistischer Überlegungen keine Aussage über die Abweichung von Messwerten machen. In einem solchen Fall ist man auf die Angabe der geschätzten größtmöglichen Ungenauigkeit angewiesen. Sie ergibt sich aus der Ablesegenauigkeit auf der verwendeten Skala, aus der Genauigkeitsklasse oder aus anderen Informationen.

Beim Ablesen einer Skala vergleicht man die Lage eines Messpunktes oder eines Zeigers mit den

Teilstrichen der Skala. Handelt es sich um eine fein unterteilte Skala (Millimeterunterteilung eines Lineals), so nimmt man den nächstgelegenen Teilstrich als **Bestwert** und schätzt die **Unsicherheit** mit \pm (halbe Intervallbreite) ab. Bei gröber geteilten Skalen kann man die Lage des Zeigers zwischen zwei Teilstrichen interpolieren und als Dezimalstelle angeben. Die Unsicherheit wird dann zu \pm (1 Zehntelbruchteil) angenommen. Bei Digitalanzeigen beträgt die Unsicherheit ± 1 in der letzten Stelle der Anzeige. Bei Messungen, bei denen Unsicherheiten schwieriger zu schätzen sind, lässt sich durch Wiederholung der Messungen die Messunsicherheit bestimmen.

Häufig ist man an einer knappen Beschreibung einer Messreihe interessiert, beispielsweise durch Angabe einer typischen Eigenschaft der Häufigkeitsverteilung. Diese soll Auskunft darüber geben, wo sich die **Mitte** der beobachteten Messwerte befindet und wie groß der **Bereich** ist, über den sich die Werte erstrecken. Die Statistik unterscheidet daher zwischen der Lage und den Streuungsmaßzahlen.

Betrachtet man eine Messreihe x_1, \dots, x_n , so wird

$$\bar{x} = \frac{1}{n}(x_1 + \dots + x_n) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (2-4)$$

arithmetisches Mittel (oder empirischer Mittelwert) der Messreihe genannt.

Werden die Zahlen der Messreihe x_1, \dots, x_n jedoch der Größe nach geordnet, so lautet die entstandene Messreihe:

$$x_1, \dots, x_n \quad (2-5)$$

mit $x_1 \leq x_i \leq x_n$. Die Zahl

$$\begin{aligned} \tilde{x} &= x_{(n+1)/2} && \text{falls } n \text{ ungerade} \\ \tilde{x} &= x_{(n/2)} && \text{falls } n \text{ gerade} \end{aligned} \quad (2-6)$$

wird (**empirischer**) **Median** der Messreihe x_1, \dots, x_n genannt. Der Median stellt eine Grenze zwischen zwei Hälften von Beobachtungen dar. Er hat gegenüber dem arithmetischen Mittelwert den Vorteil, unempfindlicher gegenüber Ausreißern zu sein (vgl. Beispiel 2.4).

2.3.1 Normalverteilung nach GAUSS

Führt man bei einer bestehenden Messanordnung unter konstanten Messbedingungen sehr viele (im Idealfall unendlich viele) Messungen n der gleichen Größe x durch, dann liegen die Messwerte in einem bestimmten Bereich. Der am häufigsten vorkommende Messwert liegt ungefähr in der Mitte dieses Bereiches, vorausgesetzt, es treten nur zufällige Fehler auf. Dabei sind große Abweichungen von der Mitte des Bereiches relativ selten. Trägt man die Häufigkeit $h(x)$, mit der ein Messwert auftritt, über den Messwerten auf, so ergibt sich im Idealfall ($n \rightarrow \infty$) eine Verteilung, die GAUSSsche Normalverteilung genannt wird (vgl. Bild 2.4).

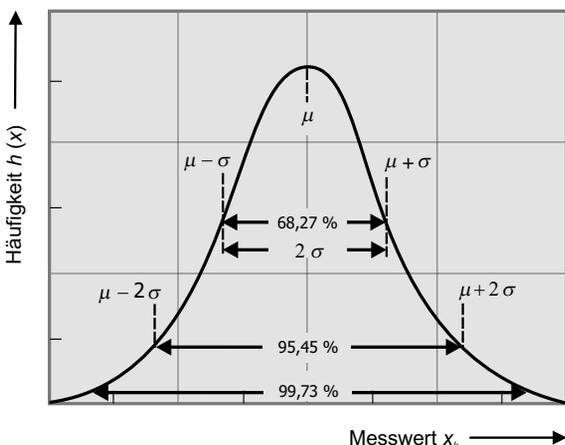


Bild 2.4 GAUSSsche Normalverteilung

Die GAUSSsche Normalverteilung wird durch folgende Funktion $h(x)$ dargestellt:

$$h(x) = \frac{1}{\sigma \cdot \sqrt{2 \cdot \pi}} \cdot \exp \left\{ -\frac{(x - \mu)^2}{2 \cdot \sigma^2} \right\} \quad (2-7)$$

Die Normalverteilung in Bild 2.4 nimmt für $x = \mu$ ihren maximalen Wert an, d. h., μ stellt den wahrscheinlichsten Wert der Messreihe dar und wird daher **Erwartungswert** genannt. Die Wendepunkte der Verteilungsfunktion $h(x)$ sind bei den Werten $x = \mu \pm \sigma$ zu finden. Charakteristisch für den Verlauf dieser Kurve ist die Breite 2σ zwischen beiden Wendepunkten der Kurve.

Die halbe Breite von 2σ wird **Standardabweichung** σ genannt. Die Größe σ^2 ist die **Varianz**. Die Standardabweichung ist ein statistisches Maß für die Breite der Verteilung. Sie gibt die mittlere zufällige Abweichung der einzelnen Messwerte vom wahrscheinlichsten Wert μ der Messreihe an.

Für die GAUSSsche Normalverteilung ergibt sich, dass 68,27% der Messwerte im Intervall $\mu \pm \sigma$ liegen. Messwerte sind daher mit einer Wahrscheinlichkeit von 68,27% in diesem Intervall anzutreffen. Bei vielen physikalischen Messungen ist dies völlig ausreichend. Wenn man Aussagen mit einer höheren statistischen Sicherheit machen möchte, muss man die doppelte (2σ) oder dreifache Standardabweichung (3σ) zulassen. Die **statistische Sicherheit** beträgt dann ca. 95,45% bzw. 99,73%.

2.3.2 Standardabweichung

Bei einer endlichen Anzahl von n Messungen lässt sich aus den zufälligen Schwankungen der Messwerte x_i ein bestmöglicher Schätzwert s (Streuung) für die Standardabweichung σ ermitteln:

$$s = \pm \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (2-8)$$

s Streuung, x_i Messwert, \bar{x} Mittelwert der Messreihe, n Anzahl der Messungen

Für die Anzahl der Messungen $n \rightarrow \infty$ konvergiert die Streuung s gegen die Standardabweichung σ .

Beispiel 2.4: Schätzung von Unsicherheiten

Es ist die Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Umsetzung zu ermitteln. Die Messgröße, die bestimmt wurde, ist die Zeit eines Farbumschlags. Infolge der Reaktionszeit beim Starten und Stoppen der Uhr kommt es zu zufälligen Messabweichungen. Es wurden insgesamt 11 Messungen durchgeführt:

t in s: 5,6 5,3 5,5 5,3 5,6 5,2 5,4 5,8 5,4 5,7 5,2

Zur Ermittlung des besten Schätzwertes bieten sich verschiedene Möglichkeiten an. Zur Berechnung des Medians wird die Messreihe der Größe nach geordnet. Es ergibt sich folgende geordnete Messreihe:

t in s: 5,2 5,2 5,3 5,3 5,4 **5,4** 5,5 5,6 5,6 5,7 5,8

Der **Median** beispielsweise ergibt sich somit zu 5,4 Sekunden. Dabei handelt es sich um den Wert, bei dem genau die Hälfte der Messwerte unterhalb bzw. oberhalb liegen. Bei dieser Messreihe (keine Ausreißer) ist die Ermittlung des arithmetischen Mittelwertes jedoch die bessere Wahl.

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n x_i = 5,46 \text{ s}$$

Auch bei der **Abschätzung der Messunsicherheit** sind verschiedene Wege möglich. Einerseits liegt der wahre Wert mit hoher Wahrscheinlichkeit zwischen dem niedrigsten Wert (5,2 s) und dem höchsten Wert (5,8 s). Daraus würde sich eine Messunsicherheit von $5,8 - 5,2 = 0,6$ und $0,6 : 2 = 0,3$, d. h. $\Delta x = \pm 0,3 \text{ s}$, ergeben.

Die bessere **Beschreibung der Messunsicherheit** ergibt sich jedoch aus der Mittelwertbildung \bar{x} mit:

$$\Delta x = \sqrt{\frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} = 0,193 \text{ s} \Rightarrow x = 0,19 \text{ s}$$

Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Abweichungen positiv und negativ sein können. Man verwendet daher die Quadratwurzel aus der mittleren quadratischen Abweichung (root mean square deviation), die auch mittlerer quadratischer Messfehler bzw. **Streuung s** genannt wird. Bei korrekter statistischer Vorgehensweise muss jedoch berücksichtigt werden, dass die gleichen Daten auch den arithmetischen Mittelwert bestimmen und somit die Anzahl der Freiheitsgrade um 1 reduziert ist.

$$s = \pm \sqrt{\frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} = 0,202 \text{ s} \Rightarrow s = 0,20 \text{ s}$$

Innerhalb des Bereiches $\mu - s$ und $\mu + s$ liegt mit einer 68,3%igen Sicherheit der nächste Messwert der gesuchten Größe. Dies bedeutet aber auch, dass 32% der Messungen außerhalb liegen können. Die Abweichung ist somit gegeben durch:

$$s_{\bar{x}} = \pm \frac{s}{\sqrt{n}} = \pm \frac{0,20 \text{ s}}{\sqrt{11}} \Rightarrow s_{\bar{x}} = \pm 0,061 \text{ s}$$

Das Ergebnis dieses Beispiels lautet also:
 $x(\text{Schätzwert}) = (5,46 \pm 0,06) \text{ Sekunden}$

Man beachte, dass Messwiederholungen die Messabweichung des Einzelereignisses s nicht verändern, die Genauigkeit von μ wird aber mit n verbessert. Legt man auf eine Aussage mit höherer statistischer Sicherheit Wert, so muss man als Messunsicherheit die doppelte oder dreifache Standardabweichung verwenden. Dann beträgt die statistische Sicherheit 95,45% bzw. 99,73%.

2.3.3 Vertrauensbereich

Neben der Genauigkeit der Messmethode, die als Standardabweichung zum Ausdruck kommt, ist für die Bestimmung des zufälligen Fehlers einer Größe die Zuverlässigkeit des Mittelwertes \bar{x} von besonderem Interesse. Es ist das Ergebnis einer hinreichend großen Anzahl von Messungen und sein mittlerer quadratischer Fehler zu ermitteln, der als Vertrauensbereich bezeichnet wird. Er wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$\bar{s} = \pm t \cdot \frac{s}{\sqrt{n}} = \pm t \sqrt{\frac{1}{n \cdot (n-1)} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (2-9)$$

Der Vertrauensbereich gibt das Intervall an, in dem der „wahre“ Wert mit einer bestimmten statistischen Sicherheit zu erwarten ist.

Bestimmt man die empirischen Parameter einer Stichprobe \bar{x} und s , dann erhält man aufgrund des geringeren Umfangs einer Stichprobe eine kleinere statistische Sicherheit bzw. das Intervall muss vergrößert werden, um eine höhere statistische Sicherheit zu erhalten. Um welchen Faktor das Intervall in Abhängigkeit von einer vorgegebenen statistischen Sicherheit und dem Umfang der Stichprobe vergrößert werden muss, gibt der **Studentsche Faktor** (t -Faktor) an (vgl. Tabelle 2.4).

Wird als Grundgesamtheit eine sehr große Zahl von Messwerten gewählt, so hat der t -Faktor ent-

Tabelle 2.4 Studentische Faktoren für verschiedene Freiheitsgrade n und gebräuchliche Wahrscheinlichkeiten P

Anzahl n der Einzelwerte	$P = 68,27\%$ t-Faktor	$P = 95,45\%$ t-Faktor	$P = 99,73\%$ t-Faktor	$P = 99,80\%$ t-Faktor
2	1,84	12,71	63,66	318,31
3	1,32	4,30	9,93	22,33
4	1,20	3,18	5,84	10,22
5	1,15	2,78	4,60	7,17
6	1,11	2,57	4,03	5,89
7	1,09	2,45	3,71	5,21
8	1,08	2,37	3,50	4,79
9	1,07	2,31	3,36	4,50
10	1,06	2,26	3,25	4,30
15	1,04	2,15	2,98	3,73
20	1,03	2,09	2,86	3,55
30	1,02	2,05	2,76	3,39
50	1,01	2,01	2,68	3,26
100	1,00	1,98	2,63	3,17

sprechend der gewählten Sicherheit die Werte 1, 2 oder 3 (vgl. Tabelle 2.4). Für eine Stichprobe ist der t -Faktor außer von der gewählten statistischen Sicherheit auch von der Anzahl n der Messwerte abhängig.

Bei physikalischen Experimenten gilt im Allgemeinen ein Vertrauensbereich von 68,27% als völlig ausreichend, während in technischen Bereichen der Vertrauensbereich von $P = 95\%$ bevorzugt wird. Bei biologischen Fragestellungen kommt oft eine höhere statistische Sicherheit ($P = 99\%$ oder $P = 99,8\%$) zur Anwendung.

2.4 Fehlerfortpflanzung

In vielen Fällen ist die zu bestimmende Größe nicht direkt messbar, sondern muss mithilfe von experimentell zugänglichen Größen indirekt bestimmt werden. Ist G die zu bestimmende Größe und sind x , y , z die unmittelbar gemessenen Größen, so sind alle mit einem Fehler (Δx , Δy , Δz) behaftet.

$$G = f(x, y, z)$$

Zunächst ist die Frage zu klären, ob und wie die Fehler der unmittelbar gemessenen Größen x , y und z den Fehler der Größe G beeinflussen. Die Messfehler der direkt gemessenen Größen pflanzen sich in das Ergebnis G fort. Bei der Bestimmung von ΔG sind verschiedene Methoden möglich.

2.4.1 Methode der oberen und unteren Grenze

Als erstes Anwendungsbeispiel soll aus einem bereits bestimmten Radius eines Kreises mit folgenden Daten $r = (12 \pm 0,5)$ m die Kreisfläche $A \pm \Delta A$ berechnet werden.

$$A = \pi \cdot r^2 = 3,14 \cdot (12 \text{ m})^2 = 452,2 \text{ m}^2$$

Bei dieser Methode setzt man die Maximalwerte (12,5 m) und Minimalwerte (11,5 m) von r ein. Daraus wird für die Fläche A jeweils die obere und untere Grenze berechnet.

$$\begin{aligned} \Delta A &= \frac{1}{2} \cdot [3,14 \cdot (12,5 \text{ m})^2 - 3,14 \cdot (11,5 \text{ m})^2] \\ &= \frac{1}{2} \cdot [490,6 \text{ m}^2 - 415,3 \text{ m}^2] = 37,7 \text{ m}^2 \\ \Rightarrow A &= (452,2 \pm 37,7) \text{ m}^2 (\pm 8,34\%) \end{aligned}$$

Die Differenz dieser Werte ergibt die Breite des Fehlerintervalls, und der gesuchte Fehler ist die Hälfte der Differenz.

In dem zweiten Beispiel soll die Grundfläche eines Rechtecks berechnet werden. Die Länge a und Breite b sind mit einem Fehler Δa und Δb behaftet. Es wird die maximale Fläche A_{\max} und die minimale Fläche A_{\min} berechnet. Die entsprechenden Flächen ergeben sich zu:

$$\begin{aligned} A_{\max} &= (a + \Delta a) \cdot (b + \Delta b) \\ A_{\min} &= (a - \Delta a) \cdot (b - \Delta b) \end{aligned}$$

Die Differenz aus A_{\max} und A_{\min} wird durch 2 geteilt und ergibt damit den Fehler.

Häufig lässt sich das gesuchte Ergebnis nur durch komplexe Gleichungssysteme darstellen. Auch in solchen Fällen müssen für die gesuchte Größe G eine obere Grenze G_{\max} und eine untere Grenze G_{\min} ermittelt werden. Zur deren Bestimmung werden die Extremwerte der abhängigen Messgrößen in die Formel für G eingesetzt. Es ist dann zu entscheiden, wie sich ein solches Vorzeichen auf das Verhalten von G (Zu- oder Abnahme) auswirkt. Wie in den beiden Beispielen berechnet man aus beiden Grenzen die Differenz und teilt sie durch zwei. Der so erhaltene Fehler ist der größtmögliche Fehler.

$$\Delta G = \frac{1}{2} \cdot (G_{\max} - G_{\min})$$

Beispiel 2.5: Fehlerabschätzung

Schätzen Sie die Zeit ab, die Sie für den täglichen Weg zur Hochschule benötigen. Er setzt sich zusammen aus Zeiten für den Fußweg zur U-Bahn $t_1 = (6 \pm 1)$ min, Wartezeit auf dem Bahnsteig $t_2 = (4 \pm 3)$ min und Fahrt mit der U-Bahn $t_3 = (12 \pm 2)$ min. Das ergibt variable Zeiten von:

$$\Delta t = \Delta t_1 + \Delta t_2 + \Delta t_3 = (1 + 3 + 2) \text{ min} = 6 \text{ min}$$

Der Wert für die Fahrzeit, Gehzeit und Wartezeit beträgt 22 min und muss dabei gar nicht berechnet werden. Die Methode der oberen und unteren Grenze liefert den gleichen Fehler mit größerem Rechenaufwand.

2.4.2 GAUSSSCHE Fehlerfortpflanzung

Sind die Messgrößen x, y, z , usw. unabhängig voneinander und mit zufälligen Messabweichungen $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ usw. behaftet, so ergibt sich eine Messunsicherheit ΔG aus der **quadratischen Addition** (GAUSSSCHE Fehlerfortpflanzungsgesetz):

$$\Delta G = \sqrt{\left(\frac{\partial G}{\partial x} \cdot \Delta x\right)^2 + \left(\frac{\partial G}{\partial y} \cdot \Delta y\right)^2 + \left(\frac{\partial G}{\partial z} \cdot \Delta z\right)^2} \quad (2-10)$$

$\Delta x, \Delta y, \Delta z$ Vertrauensbereich des Mittelwertes der einzelnen Messgrößen, $\partial G/\partial x, \partial G/\partial y, \partial G/\partial z$ partielle Ableitung der Funktion $G = f(x, y, z \text{ usw.})$ nach den Messgrößen x, y, z usw.

In den meisten Fällen lässt sich die Bildung des partiellen Differentialquotienten ersparen, weil sich Gleichung 2-10 für bestimmte Arten von Funktionen vereinfachen lässt. Betrachtet man beispielsweise folgende Funktion:

$$G = x^a \cdot y^b \cdot z^c$$

und bildet die partiellen Ableitungen

$$\frac{\partial G}{\partial x} = a \cdot x^{a-1} \cdot y^b \cdot z^c = a \cdot \frac{G}{x}$$

$$\frac{\partial G}{\partial y} = b \cdot x^a \cdot y^{b-1} \cdot z^c = b \cdot \frac{G}{y}$$

$$\frac{\partial G}{\partial z} = c \cdot x^a \cdot y^b \cdot z^{c-1} = c \cdot \frac{G}{z}$$

so ergibt sich eine Gesamt-Messunsicherheit

$$\Delta G_{\text{ges}} = \sqrt{\left(a \cdot \frac{G}{x} \cdot \Delta x\right)^2 + \left(b \cdot \frac{G}{y} \cdot \Delta y\right)^2 + \left(c \cdot \frac{G}{z} \cdot \Delta z\right)^2} \quad (2-11)$$

Für den relativen Fehler erhält man:

$$\frac{\Delta G_{\text{ges}}}{G} = \sqrt{\left(a \cdot \frac{\Delta x}{x}\right)^2 + \left(b \cdot \frac{\Delta y}{y}\right)^2 + \left(c \cdot \frac{\Delta z}{z}\right)^2} \quad (2-12)$$

Die GAUSSSCHE Fehlerfortpflanzung ist ein rein statistisches Gesetz und somit auch zur Berechnung statistisch ermittelter Fehler geeignet. Die Anwendung ist immer dann sinnvoll, wenn die einzelnen Messgrößen etwa gleich große Beiträge zur gesamten Messunsicherheit liefern. In Gleichung 2-10 ist auch berücksichtigt, dass sich einzelne Fehler von Messgrößen teilweise kompensieren.

2.4.3 Lineare Fehlerfortpflanzung

Unter der Voraussetzung $\Delta x \ll x, \Delta y \ll y$ und $\Delta z \ll z$ usw. lässt sich der Gesamtfehler ΔG_{max} (maximaler Fehler) wie folgt berechnen:

$$\Delta G_{\text{max}} = \left|\frac{\partial G}{\partial x}\right| \cdot \Delta x + \left|\frac{\partial G}{\partial y}\right| \cdot \Delta y + \left|\frac{\partial G}{\partial z}\right| \cdot \Delta z + \dots \quad (2-13)$$

ΔG_{max} maximaler Fehler, $\Delta x, \Delta y, \Delta z$, usw. Vertrauensbereich des Mittelwertes oder geschätzter Fehler oder Fehlergrenze des Messgerätes

Gleichung 2-13 entsteht aus $G(x + \Delta x, y + \Delta y, z + \Delta z$ usw.) durch eine TAYLOR-Entwicklung, die nach dem ersten Glied abgebrochen wurde. Die Betragsstriche der partiellen Ableitungen nach den gemessenen Größen x, y, z usw. bewirken, dass alle Summanden positiv werden. Es kommt daher nicht zu einer Kompensation von Einzelfehlern, sondern man erhält

stets den größtmöglichen als maximalen Fehler der Größe G .

Exkurs 2.1 Praktische Regeln

Setzt sich ein Endergebnis als Summe oder Differenz von fehlerhaften Messgrößen zusammen, so gilt: Der **absolute Fehler einer Summe oder Differenz** ist die Summe der absoluten Fehler der Messwerte.

Der **relative Fehler eines Produktes oder Quotienten** ist die Summe der relativen Fehler der Messwerte. Geht dabei eine Größe in ein Produkt oder einen Quotienten quadratisch ein, dann wird der relative Fehler doppelt gerechnet

2.5 Grafische Auswertung von Messdaten

Die Veranschaulichung, Bestimmung oder Überprüfung der funktionalen Abhängigkeit zwischen Messgrößen erfolgt zweckmäßigerweise durch grafische Darstellungen. Auch im Praktikum, wo die theoretischen Beziehungen häufig bekannt sind, erfolgt die experimentelle Überprüfung von Beziehungen oder die indirekte Bestimmung von Größen aus grafischen Darstellungen.

Beispiel 2.6: Temperaturabhängigkeit der Penicillinhydrolyse

Die Temperaturabhängigkeit der säurekatalysierten Hydrolyse von Penicillin wird untersucht. Die experimentell bestimmte Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k von der Temperatur T ist in folgender Tabelle wiedergegeben.

Temperatur T in °C	Geschwindigkeitskonstante k in s^{-1}
22,1	$7,1 \cdot 10^{-4}$
27,2	$9,7 \cdot 10^{-4}$
33,6	$1,8 \cdot 10^{-3}$
38,0	$2,0 \cdot 10^{-3}$

Für die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k von der Temperatur T ergibt sich nach dem Gesetz von ARRHENIUS: $k = A \cdot e^{-E_a/R \cdot T}$. Der funktionale Zusammenhang gilt als nachgewiesen, wenn bei halblogarithmischer Auftragung gegen die reziproke absolute Temperatur eine Gerade

entsteht. Die gesuchte Kenngröße für die Temperaturabhängigkeit, die Aktivierungsenergie E_a , kann aus dem Anstieg der Geraden ($m = -E_a/R$) leicht bestimmt werden. Der Schnittpunkt mit der y -Achse entspricht $\ln(A)$.

Eine Darstellung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante als Funktion von T , $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$, würde eine gekrümmte Kurve ergeben, sodass nach Augenschein nicht entschieden werden kann, ob die theoretische funktionale Abhängigkeit – Exponentialfunktion – erfüllt ist. Die Darstellung von $\ln k = A - E_a/R \cdot T$ hingegen ergibt eine Gerade. Zur sog. **Linearisierung** der zu untersuchenden funktionalen Abhängigkeiten als Geraden (vor allem Exponential- und Potenzfunktionen) gibt es spezielle Koordinatenpapiere, die die Arbeit wesentlich erleichtern. Heute ist es jedoch auch üblich und oft auch praktischer, sich gleich der passenden Software (z.B. EXCEL) zu bedienen, um die entsprechende Grafik zu erstellen und weiterzuverarbeiten. Die Grundlagen, wie man entsprechende Grafiken anfertigt und übersichtlich auswerten kann, sind im Folgenden beschrieben.

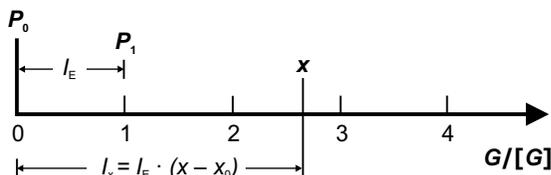
2.5.1 Lineare und nichtlineare Skalen

Eine Skala (Skale) ist eine Abfolge einer Anzahl von Teilstrichen auf einer Anzeigefläche. Die Teilung kann linear (gleichmäßig) oder nichtlinear (ungleichmäßig) sein. Sie dient dazu, den Wert einer physikalischen Größe anzuzeigen.

Zur grafischen Darstellung auf einer Skala werden die Größen durch eine geeignete Vorschrift den Punkten einer Gerade zugeordnet. Da jede physikalische Größe G als Produkt aus Zahlenwert $\{G\}$ und Einheit $[G]$ dargestellt werden kann (vgl. Abschn. 1.1), ist es ausreichend, die Zahlenwerte $\{G\}$ den Punkten einer Geraden zuzuordnen. Der Einfachheit halber wird auf die geschweifte Klammer verzichtet und für die Zahlenwerte x, y usw. geschrieben.

Ordnet man die Zahlenwerte den Punkten einer Geraden zu, so entsteht eine Skala. Das Ende der Skala wird durch den Quotienten von Größe und Einheit $G/[G]$ gekennzeichnet. Damit liegt fest, bei

welcher Einheitenwahl die Größe den Zahlenwert x hat. Der der Länge l_x zugeordnete Zahlenwert x auf der Skala entspricht somit direkt der physikalischen Größe. Bild 2.5 zeigt die Zusammenhänge bei einer linearen Skala.



- Einem Punkt P_0 der Geraden wird ein Zahlenwert x_0 als **Anfangspunkt** der Skala zugeordnet. Es kann der Punkt $x = 0$ sein oder ein unterdrückter Nullpunkt.
- Der Anfangspunkt P_0 definiert einen **Richtungssinn** (Pfeilspitze)
- Der Punkt P_1 und damit der Strecke $\overline{P_0P_1}$ wird der Zahlenwert 1 zugeordnet. Damit wird auf der Geraden ein **Maßstab** bzw. eine **Einheitslänge** l_E festgelegt.
- Eine **Abbildungsfunktion** $G(x)$ wird festgelegt, um dem Zahlenwert x auf der Skala die Länge: $l_x = l_E \cdot (G(x) - G(x_0))$ zuzuordnen.

Bild 2.5 Lineare Skala

Bei der Konstruktion einer nichtlinearen Skala bleiben die Randbedingungen (vgl. Bild 2.5) gültig. Es wird jedoch durch die Abbildungsfunktion $G(x)$ eine andere Zuordnung festgelegt. Bei linearen Skalen sind die Längen l_x den Zahlenwerten x proportional, bei den nichtlinearen Skalen sind die Längen l_x den Zahlenwerten $y = G(x)$ proportional, entsprechend folgender Gleichung:

$$l_x = l_E \cdot (y - y_0) = l_E \cdot [G(x) - G(x_0)] \quad (2-14)$$

Trägt man auf der so konstruierten Skala nicht die Werte y , sondern die Werte x auf, dann entsteht eine Nichtlinearität der Anordnung der x -Werte. In Bild 2.6 ist eine logarithmische Skala gezeigt.

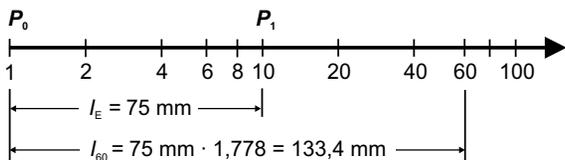


Bild 2.6 Nichtlineare Skala (logarithmische Skala)

In der mechanischen Verfahrenstechnik, aber auch in der Reaktionskinetik sind vor allem nichtlineare

Skalen mit der Abbildungsfunktion $G(x) = \lg x$ von Bedeutung. Es gilt auf der Basis von Potenzgesetzen ($n = \text{ganze Zahl}$):

$$G(10^{n+1}) - G(10^n) = (n+1) \cdot \lg 10 - n \cdot \lg 10 = 1$$

Wird dem Anfangspunkt P_0 der Skala der Funktionswert $G(10^n)$ zugeordnet, so erhält man für die Einheitslänge die logarithmische Teilung

$$\overline{P_0P_1} = l_E \cdot \{G(10^{n+1}) - G(10^n)\} = 1$$

Nimmt eine logarithmisch geteilte Skala um eine Einheitslänge l_E zu, so nimmt der Funktionswert x um eine Größenordnung zu. Die Einheitslänge l_E einer nichtlinearen Skala ist frei wählbar und richtet sich in der Regel nach praktischen Gesichtspunkten (vgl. lineare Skala).

2.5.2 Anfertigung einer grafischen Darstellung

Die mathematisch einfachste Funktion ist die lineare Abhängigkeit $y = m \cdot x + b$ zweier Variablen x und y , die bei grafischen Darstellungen mit linearen Skalen eine Gerade ergibt.

Grafische Darstellungen werden auf Millimeterpapier gezeichnet und sollten blattfüllend sein (DIN A5 oder DIN A4). Der Maßstab eines Diagramms muss groß sein, um Zusammenhänge besser erkennen zu können. Die **unabhängige Variable** (Ursache) wird auf der x -Achse und die **abhängige Variable** (Wirkung) wird auf der y -Achse aufgetragen. Das Koordinatensystem sollte nach folgenden Gesichtspunkten beschriftet werden:

- Angabe der physikalischen Größen oder ihrer Symbole, z. B. Temperatur oder T
- Angabe der Einheit, z. B. K für Kelvin. Die Einheit wird durch einen Schrägstrich von der physikalischen Größe getrennt, z. B. T/K .
- Maßstab wird durch eine sinnvolle Achseneinteilung angegeben. Er sollte auch in einer einfachen Beziehung zur mm-Einteilung stehen, z. B. 5 K entsprechen 1 cm auf der x -Achse.
- Jede Abbildung soll eine ausreichende Beschreibung als Abbildungstext erhalten.

Die Messwerte (x_i, y_i) sollten möglichst als Kreuze und nicht als Punkte gezeichnet werden. Da Messwerte streuen, sollten sie auf keinen Fall durch kurze Geradenstücke miteinander verbunden werden.

2.5.3 Grafische Auswertung linearer Zusammenhänge

Liegen Paare von Messwerten (x_i, y_i) vor, bei denen ein linearer Zusammenhang vermutet wird, so ergibt sich folgender funktionaler Zusammenhang:

$$y_i = f(x_i) = m \cdot x_i + b \quad (2-15)$$

Zunächst erfolgt die Überprüfung der Linearität oder die Bestimmung der Parameter m und b . Es werden die Messwerte x_i und y_i grafisch aufgetragen. Zufällige Abweichungen führen zur Streuung der Messwerte y_i .

Beispiel 2.7: Zersetzung von Phosphin an Wolfram

Die Zersetzung von Phosphin erfolgt bei hoher Temperatur und hohem Druck an einem Wolframkatalysator. Entsprechend der allgemeinen Reaktionsgleichung $\text{PH}_3 \rightarrow \text{Produkte}$ folgt diese Zersetzung einer Reaktion nullter Ordnung. Gemessen wird die Konzentration an Phosphin in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer. Die Reaktionszeit wird auf der x -Achse aufgetragen, und die Stoffmengenkonzentration an Phosphin wird auf der y -Achse aufgetragen. Die entsprechenden Messwerte werden zunächst in ein Koordinatensystem eingetragen. Ein geübtes Auge würde bereits erkennen, dass die dargestellten Messpunkte statistisch um eine Gerade streuen, womit qualitativ das Vorliegen eines linearen Zusammenhangs bestätigt wäre.

Die Steigung der Ausgleichsgeraden ist gleich dem Parameter m , der Ordinatenabschnitt (y -Achse) ergibt den Parameter b . Zur quantitativen Auswertung (Bestimmung der Parameter m und b) wird nach Augenmaß eine Gerade eingezeichnet (vgl. Bild 2.7). Diese Ausgleichsgerade soll am besten zu den Messwerten passen, d. h. möglichst wenig von den Messpunkten abweichen.

Die Steigung m ist der Quotient aus $\Delta y / \Delta x$ aus der y -Koordinatendifferenz Δy und der x -Koordinatendifferenz Δx zweier Punkte (P_1, P_2) auf der Geraden. Es sind die Differenzen der physikalischen Größen abzulesen, da die auf

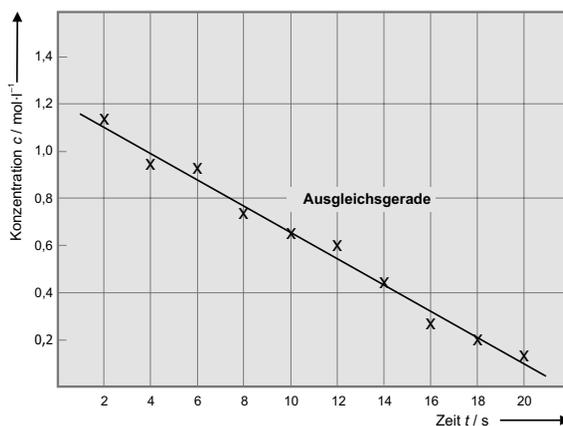


Bild 2.7 Grafische Darstellung der Messpunkte mit einer Ausgleichsgeraden (Schritt 1)

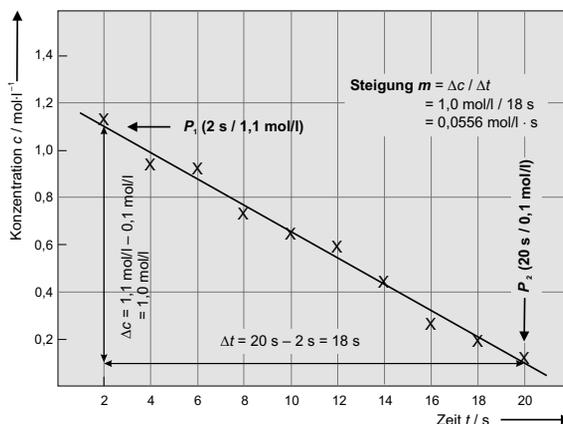


Bild 2.8 Bestimmung der Steigung (Schritt 2)

der x - und y -Achse aufgetragenen Zahlen der entsprechenden Größen mit Einheiten behaftet sind. Die ermittelte Steigung beträgt $m = 0,0556$ mit der dazugehörigen Einheit $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, die ebenfalls mit anzugeben ist.

Da die Messwerte streuen, ist auch die Ausgleichsgerade mit einem Fehler behaftet. Um diesen Fehler quantitativ auszudrücken, werden unter Berücksichtigung der Streuung der Messwerte zwei Geraden durch die Messwerte gelegt. Diese beiden Geraden begrenzen den Fehlerstreifen (Streuung der Messwerte). Die Fehlerstreifen müssen alle Messpunkte einschließen, d. h., Messpunkte dürfen nur unterhalb oder oberhalb der beiden Streifen liegen. Ausreißer werden dabei nicht berücksichtigt.

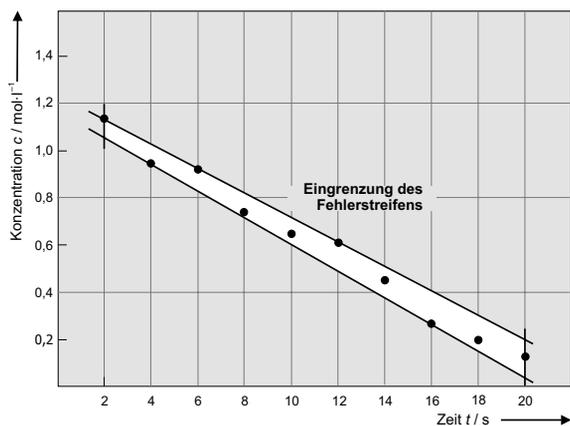


Bild 2.9 Konstruktion der Fehlerstreifen (Schritt 3)

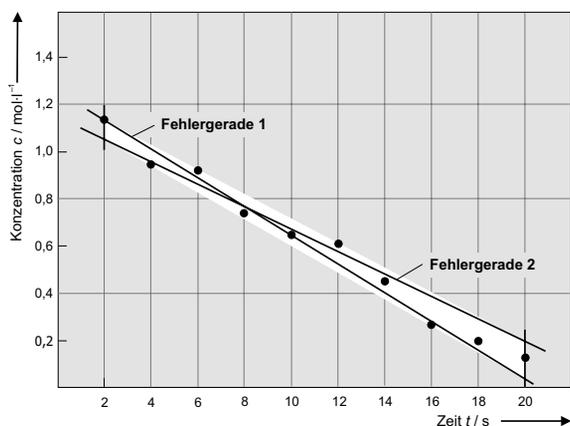


Bild 2.10 Konstruktion der beiden Fehlergeraden in dem Fehlerstreifen aus Bild 2.9 (Schritt 4)

Beide Steigungen müssen nicht parallel zueinander sein, da die Messpunkte unterschiedlich stark um die Ausgleichsgerade streuen können. Der Fehlerstreifen (weißes Viereck) wird seitlich, in der Nähe des ersten und letzten Messpunktes, durch zwei Geraden (parallel zur y -Achse) begrenzt (vgl. Bild 2.9).

Durch Verbinden der jeweils gegenüberliegenden Eckpunkte des Vierecks ergeben sich die zwei Fehlergeraden. Der maximale Fehler der Steigung (Ausgleichsgerade) berechnet sich aus den Fehlern der Fehlergeraden 1 und 2 entsprechend folgender Gleichung:

$$m = m \pm \Delta m \text{ mit } \Delta m = \frac{1}{2} \cdot |m_1 - m_2| \quad (2-16)$$

Aus Bild 2.10 ergibt sich für die Steigung der Fehlergeraden:

$$m_1 = 1,10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} / 18 \text{ s} = 0,0611 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$m_2 = 0,83 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} / 18 \text{ s} = 0,0461 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Es ergibt sich für den Fehler der Steigung:

$$\begin{aligned} \Delta m &= \frac{1}{2} \cdot (0,0611 - 0,0461) \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\ &= 0,0075 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

Das gerundete Ergebnis der Steigung lautet somit

$$m = (0,0556 \pm 0,0075) \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

3

Aggregatzustände und Phasenlehre

3.1 Gasförmiger Zustand

Von den zurzeit 118 bekannten Elementen sind unter Standardbedingungen nur die Nichtmetalle Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Chlor, Fluor und die sieben Edelgase gasförmig. Kleine, kovalent aufgebaute Moleküle wie Ammoniak (NH_3), Kohlenstoffdioxid (CO_2) und Chlorwasserstoff (HCl) sind ebenfalls gasförmig. Es können aber auch andere flüssige und feste Stoffe durch Erhöhung der Temperatur oder Absenkung des Druckes in den gasförmigen Zustand überführt werden.

Gase bestehen aus einzelnen Teilchen (Atome, Ionen, Molekülen), die sich weitgehend unabhängig voneinander in schneller Bewegung befinden (Brownsche Molekularbewegung, thermische Bewegung). Die Abstände der gasförmigen Teilchen sind im Unterschied zu Teilchen in Flüssigkeiten oder Feststoffen relativ groß. Gase bewegen sich gleichmäßig verteilt in alle Raumrichtungen. Einzelne Gasteilchen bewegen sich unter unregelmäßigen Kollisionen mit anderen Gasteilchen oder der Gefäßwand mit unterschiedlichen Weglängen in verschiedene Richtungen. Sie können in jeden Bereich des ihnen zur Verfügung stehenden Raumes gelangen und verteilen sich darin statistisch. Gase lassen sich in jedem beliebigen Verhältnis miteinander mischen, wobei **homogene Gemische** entstehen. Sie haben im Unterschied zu Flüssigkeiten und Feststoffen eine geringe Dichte und sind kompressibel, d. h., der Abstand zwischen einzelnen gasförmigen Teilchen lässt sich durch Druckerhöhung reduzieren. Eine Druckerhöhung oder Abkühlung führt zur Verflüssigung oder Kristallisation von Gasen.

3.1.1 Ideales Gas

Unter den drei Aggregatzuständen der Materie ist der gasförmige Zustand aus mikroskopischer Sicht dadurch gekennzeichnet, dass die Teilchengröße im Verhältnis zu ihrem Abstand sehr klein ist. Ein solches Gas gilt praktisch als unendlich verdünnt. Die Wechselwirkung zwischen einzelnen Gasteilchen kann daher in erster Näherung (ideales Gas) vernachlässigt werden.

Gesetz von BOYLE-MARIOTTE

Gase sind aus makroskopischer Sicht weitgehend komprimierbar. Die Abstände zwischen den Gasteilchen werden bei Druckerhöhung oder Temperaturabsenkung entsprechend verringert. Bei konstanter Temperatur (**isotherm**) ist für eine gleichbleibende Gasmenge das Produkt aus Druck und Volumen konstant:

$$p \cdot V = \text{konst.} \quad (T = \text{konst.}) \quad (3-1)$$

p Druck, V Volumen, T Temperatur

Aus diesem Zusammenhang, der als Gesetz von BOYLE-MARIOTTE bekannt ist, ergibt sich ein Kurvenverlauf, der dem einer Hyperbel entspricht. Die Konstante ist jedoch temperaturabhängig.

Die Druck-Volumen-Kurven stellen den positiven Ast einer Hyperbel dar. Bei Auftragung von V gegen $1/p$ lassen sich die Kurven linearisieren. Die Steigungen der Geraden entsprechen dann jeweils einer Konstanten.

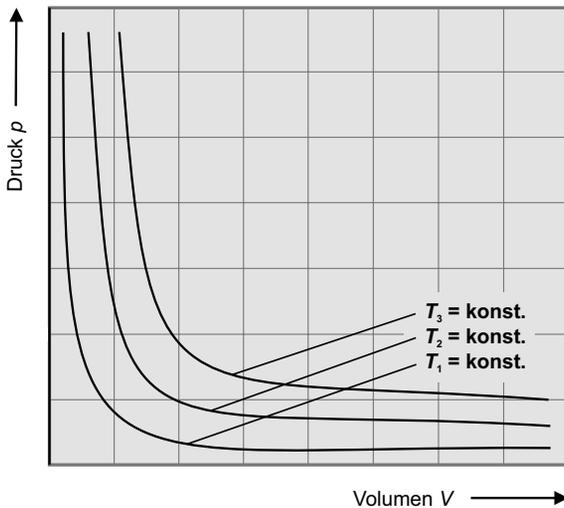


Bild 3.1 Grafische Darstellung des Gasgesetzes von BOYLE-MARIOTTE mit Isothermen ($T_1 < T_2 < T_3$)

Gesetz von GAY-LUSSAC

Dieses Gesetz beschreibt die Temperaturabhängigkeit des Volumens einer bestimmten Gasmenge bei konstantem Druck (**isobar**):

$$V_1 = V_0 \cdot \frac{T_1}{T_0} \quad (3-2)$$

T_0 Anfangstemperatur, T_1 Temperatur nach der Temperaturänderung, V_0 Volumen bei der Temperatur T_0 , V_1 Volumen bei der Temperatur T_1

Die Gasgesetze von BOYLE-MARIOTTE und GAY-LUSSAC lassen sich auch zu einem Gesetz zusammenfassen, das die Abhängigkeit des Volumens einer bestimmten Gasmenge von der Temperatur und vom Druck angibt:

$$\frac{p \cdot V}{T} = \frac{p_0 \cdot V_0}{T_0} = \frac{p_1 \cdot V_1}{T_1} \quad (3-3)$$

Prinzip von AVOGADRO

Der italienische Chemiker AMEDEO AVOGADRO stellte Anfang des 19. Jahrhunderts ein Gesetz auf, nach

welchem alle Gase bei gleicher Temperatur und gleichem Druck in gleichen Volumina die gleiche Teilchenzahl (Atome, Moleküle, Ionen) enthalten. Das Prinzip von AVOGADRO lässt sich somit formulieren als:

$$V \sim n \quad (T, p = \text{konst.}) \quad (3-4)$$

AVOGADRO leitete dieses Prinzip aus den von GAY-LUSSAC gefundenen Beziehungen über die Verbindungen gasförmiger Stoffe ab. Er unterschied Atome und Moleküle und stellte fest, dass beim Übergang von Molekülen in den gasförmigen Zustand diese nicht in Atome gespalten wurden.

Diese Erkenntnisse über den molekularen Aufbau von Gasen rechtfertigten die Erweiterung der Gasgesetze. Hiernach enthält 1 mol eines Gases bzw. jede chemische Verbindung $6,022\,142 \cdot 10^{23}$ Teilchen (Moleküle, Atome, Ionen). Die Größe ist unter dem Namen **AVOGADRO-Konstante** N_A bekannt:

$$N_A = 6,022\,142 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Allgemeine Gasgleichung

Durch Kombination der Gesetze von BOYLE-MARIOTTE und GAY-LUSSAC mit dem Prinzip von AVOGADRO lässt sich die allgemeine Zustandsgleichung für ein ideales Gas formulieren:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (3-5)$$

p Druck, V Volumen, n Stoffmenge, R allgemeine Gaskonstante, T Temperatur

Der Zustand eines idealen Gases lässt sich, wenn drei der vier Größen p , V , n oder T bekannt sind, vollständig beschreiben. Das ideale Gasgesetz ist eine der wichtigsten Gleichungen in der Verfahrenstechnik. Sie beschreibt das Verhalten eines idealen Gases und gilt näherungsweise für reale Gase unter normalen Bedingungen.

Molares Volumen

Ein Mol eines jeden reinen Stoffes hat einen bestimmten Raumbedarf. Bei Flüssigkeiten und Fest-

stoffen ist dieser Raumbedarf eine stoffspezifische Größe (Dichte ρ). Unter SATP-Standardbedingungen (vgl. Exkurs 3.1) nehmen z. B. 10 mol Schwefelsäure ($m = 0,981 \text{ kg}$) ein Volumen von $V = 0,531 \text{ l}$ ein. Die Dichte der Schwefelsäure beträgt $\rho = 1,834 \text{ kg/l}$.

Das molare Volumen V_m einer Substanz ist definiert, wie aus dem Namen bereits hervorgeht, als das pro Mol Teilchen (Moleküle, Atome, Ionen) benötigte Volumen unter **Standardbedingungen (SATP)**:

$$V_m = \frac{V}{n} \quad (3-6)$$

Aus dem Prinzip von AVOGADRO folgt, dass das molare Volumen eines Gases unabhängig von der Art des Stoffes ist und nur von Temperatur und Druck abhängt.

Exkurs 3.1 Standardbedingungen und Normbedingungen

Der Begriff **Standardbedingungen** wird in technischen und naturwissenschaftlichen Zusammenhängen verwendet und hat grundsätzlich verschiedene Bedeutungen. Während er bei der Gasmengemessung zur Definition von Gasvolumina und Gasvolumenströmen benutzt wird, dient er in Naturwissenschaft und Prozesstechnik zur Definition von einzuhaltenden Prozessbedingungen und zur besseren Vergleichbarkeit.

Normbedingungen, auch als STP (**Standard Temperature and Pressure**) abgekürzt, sind in der DIN 1343 festgelegt mit der Normtemperatur $T^N = 273,15 \text{ K} = 0 \text{ °C}$ und dem Normdruck $p^N = 101\,325 \text{ Pa} = 1,013\,25 \text{ bar}$. Für die Angabe einer Gasmenge im Handel gilt die DIN-Variante (Normkubikmeter).

Chemische Standardbedingungen sind in der Chemie durch die IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) aus dem Jahre 1982 definiert als Temperatur $T^N = 273,15 \text{ K}$ und dem Druck $p^N = 100\,000 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$. Die IUPAC-Festlegung auf 1 bar ist moderner und wird insbesondere bei der Angabe thermodynamischer Stoffeigenschaften bevorzugt.

Weitere verbreitete Druck- und Temperaturbedingungen sind SATP-Bedingungen (**Standard Ambient Temperature and Pressure**) mit $T = 298,15 \text{ K} = 25 \text{ °C}$ und $p = 101\,325 \text{ Pa} = 1,013\,25 \text{ bar}$.

In der Medizin, Physiologie und Biotechnologie unterscheidet man weitere Bedingungen:

STPD-Bedingungen (**Standard Temperature, Pressure, Dry**)
 BTPS-Bedingungen (**Body Temperature, Pressure, Saturated**)
 ATPS-Bedingungen (**Ambient Temperature, Pressure, Saturated**)

3.1.2 Gasgemische

Auch Gasgemische lassen sich, sofern bei den einzelnen Gasen ideales Verhalten vorausgesetzt werden kann, durch die allgemeine Zustandsgleichung beschreiben. Werden verschiedene Gase mit den Volumina V_1, V_2, \dots, V_n bei gleichem Druck p und gleicher Temperatur T gemischt, so ergibt sich, wenn die Gase chemisch nicht miteinander reagieren:

$$V_1 + V_2 + \dots + V_n = \sum_{i=1}^n V_i = V \quad (3-7)$$

Beim Mischen von Gasen addieren sich die Einzelvolumina der einzelnen Komponenten. In der Mischung nimmt jedes Gas das gesamte Volumen V ein.

Daher verfügt auch jeder Bestandteil der Gas Mischung über einen Partialdruck p_1, p_2, \dots, p_n , der mit dem Druck identisch ist, den das jeweilige Gas besitzt, wenn es das Gesamtvolumen allein ausfüllen würde. Der Gesamtdruck p einer Gas Mischung setzt sich additiv aus den Partialdrücken p_i zusammen (Gesetz von DALTON):

$$p_1 + p_2 + \dots + p_n = \sum_{i=1}^n p_i = p_{\text{ges}} \quad (3-8)$$

Daraus lässt sich die **Zustandsgleichung für Gas Mischungen** ableiten:

$$p \cdot V = R \cdot T \cdot \sum_{i=1}^k n_i \quad (3-9)$$

Diese folgt aus $p \cdot V_i = n_i \cdot R \cdot T$ (gilt für jeden Reinstoff) mit $V = V_1 + V_2 + \dots + V_n$. Für die Berechnung von **Partialdruck** p_i und **Partialvolumen** V_i gilt:

$$\frac{V_i}{V} = \frac{p_i}{p} = x_i \quad (3-10)$$

Wird der Stoffmengenanteil x_i mit 100% multipliziert, dann folgt bei Gasen: Vol.-% = Mol.-%.

Mittlere molare Masse

Die mittlere molare Masse ist analog der molaren Masse definiert: