

UNIVERSAL
LIBRARY

OU_220486

UNIVERSAL
LIBRARY

OSMANIA UNIVERSITY LIBRARY

Call No. 510/AS 55E Accession No. 29586

Author Asmus, E

Title Einbildung und, is her
Malkamatic

This book should be returned on or before the date
last marked below.

Einführung in die höhere Mathematik

und ihre Anwendungen

Ein Hilfsbuch für Chemiker,
Physiker und andere Naturwissenschaftler

Von

Dr. phil. habil., Dipl.-Ing. E. ASMUS

Dozent für physikalische Chemie an der Universität Marburg a. L.

Mit 178 Abbildungen im Text



Berlin 1947

WALTER DE GRUYTER & CO.

vormals G. J. Göschen'sche Verlagshandlung / J. Guttentag, Verlags-
buchhandlung / Georg Reimer / Karl J. Trübner / Veit & Comp.

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung, vorbehalten.

Copyright 1947 by Walter de Gruyter & Co,
vormals G. J. Göschen'sche Verlagshandlung / J. Guttentag, Verlagsbuchhandlung
Georg Reimer / Karl J. Trübner / Veit & Comp.
Berlin W 35, Woyrschstr. 13

Arrhiv-Nr. 528047 Printed in Germany

Druck: Saladruck, Steinkopf & Sohn, Berlin N 65, Friedrich-Krause-Ufer 24. 12 4000/Sept. 47 Klasse

GELEITWORT DES HERAUSGEBERS

Für die Sammlung „Arbeitsmethoden der modernen Naturwissenschaften“ war von Anfang an auch ein Büchlein vorgesehen, das eine Anleitung zur mathematischen Behandlung naturwissenschaftlicher und insbesondere chemischer Probleme bringen sollte. Es fehlt zwar nicht an derartigen Spezialwerken. Von dem ältesten, dem allbekannten „Nernst-Schoenflies“, an, den ich selbst schon als Student benutzt habe, bis zu den in den letzten Jahren erschienenen Büchern bemühen sie sich, dem Naturwissenschaftler den Gebrauch mathematischer Hilfsmittel schmackhaft zu machen, indem sie in möglichst leichtfaßlicher Form die Elemente der Differential- und Integralrechnung auseinandersetzen und Beispiele für ihre Anwendung bringen. Diese Bemühungen finden, soweit es sich um Chemiker handelt, Unterstützung durch die im Lehrplane des Chemiestudiums enthaltene Forderung des Nachweises eines Mindestmaßes an mathematischen Kenntnissen, der als Vorbedingung der Zulassung zum physikochemischen Praktikum gelten soll. Um den Studierenden der Chemie die Führung dieses Nachweises zu erleichtern, werden denn wohl auch allenthalben mathematische Sondervorlesungen (nebst „Übungen“) abgehalten, in denen die einschlägigen Kapitel aus der höheren Mathematik behandelt werden.

Es ist aber eine unter den Chemikern wohlbekannte Tatsache, daß ein großer Teil der Chemiestudierenden — von den sich speziell der physikalischen Chemie widmenden Studierenden, die von Haus aus ein engeres persönliches Verhältnis zu Physik und Mathematik haben und daher einen Sonderfall darstellen, wird hier natürlich abgesehen — die Beschäftigung mit Mathematik immer noch als einen lästigen Zwang empfindet und demgemäß auch nicht leicht für eine interessierte Mitarbeit in Vorlesungen und Übungen mathematischen Charakters zu gewinnen ist. Diese Aufgabe ist um so schwieriger zu lösen, je weniger die Studierenden den un-

VIII

Geleitwort des Herausgebers

mittelbaren praktischen Nutzen dieser Disziplin für ihren ongeren chemischen Aufgabenkreis erkennen und würdigen. Wenn also in einer solchen einführenden mathematischen Vorlesung oder Übung die Mathematik als Selbstzweck auftritt, so ist der innere Kontakt zwischen Lehrer und Schüler meist nur sehr schwer herzustellen. Ganz anders aber wird die Sachlage, wenn man die mathematischen Gegenstände als Hilfsmittel zur Lösung interessanter chemischer Probleme darbietet, also den praktischen Nutzen des Vorgetragenen für das Gebiet der Chemie¹ in den Vordergrund stellt. Dann kann man mit relativ geringer Mühe Lust und Liebe zur Anwendung der mathematischen Behandlungsweise auch bei ursprünglich widerstrebenden Hörern erwecken und erhalten. Das Ganze ist also wesentlich ein didaktisches Problem.

Es war darum von vornherein beabsichtigt, das vorliegende Bändchen der „Arbeitsmethoden*“ einem Autor anzuvertrauen, der über eine ausgiebige Lehrerfahrung auf diesem Gebiete verfügt und unverkennbare Lehrerfolge aufzuweisen hat.

Einen solchen Autor haben wir erfreulicherweise in Herrn Dozenten Dr. E. Asmus in Marburg gefunden. Herr Dr. Asmus hat seit mehreren Semestern im Marburger Physikalisch-chemischen Institut die mathematischen Einführungsvorlesungen in Gestalt einer „theoretischen Einführung in die physikalische Chemie“ abgehalten und Übungen dazu durchgeführt. Seine Lehrmethode entsprach dabei so vollkommen dem Ideal, das oben mit wenigen Strichen gezeichnet wurde, daß es ihm nicht nur gelang, das lebhafte Interesse der Gesamtheit der Chemiestudierenden für den Gegenstand zu gewinnen und bis zum Ende jeder Vorlesungsreihe zu fesseln, sondern bei seinen Hörern geradezu Freude an der Erwerbung und am gesicherten Besitze mathematischer Hilfsmittel zu erwecken, mit dem Ergebnis, daß die Hörerschaft spontan eine Fortsetzung und Vertiefung des Gebotenen in Vorlesungen und Übungen für Fortgeschrittenere verlangte. Nichts beweist besser als diese Tatsache, daß der eingeschlagene Weg der richtige war. Denn schließlich werden Vorlesungen und Übungen ja nicht gehalten, um nur belegt und „mitgenommen“ zu werden, sondern zu dem Zwecke, den Hörern für Leben und Beruf Nutzen zu bringen.

Das vorliegende Buch lehnt sich eng an die genannte Lehrmethode an. Der Leser wird ohne Mühe die grundlegenden Unterschiede gegenüber anderen Büchern mit ähnlichem Ziel erkennen. Unvermeidlich ist die Verwendung mancher Beispiele, die auch von anderen Autoren benutzt werden; das ist in der Begrenztheit des Materials an guten Beispielen begründet. Aber entscheidend — auch für den Erfolg — ist eben die Art und Weise, wie der Stoff dem Leser (oder Hörer) dargeboten wird. Hierin bringt das Buch von Asmus meines Erachtens völlig Neues. Es lehrt nicht Mathematik an sich oder um ihrer selbst willen, sondern zeigt, wie man mit einem relativ bescheidenen Grundstock an mathematischem Wissen einen möglichst großen Nutzeffekt auf den vor allem den Chemiker interessierenden Gebieten erzielen kann.

Marburg, im Februar 1942.

A. Thiel †

Nachdem der Satz dieses Buches zweimal, ehe es zum Druck kam, zerstört wurde, kann es nun endlich erscheinen und damit der Wunsch des hochgeschätzten leider viel zu früh verstorbenen Herausgebers A. Thiel, der an diesem Werke besonders hing, erfüllt werden.

Berlin, im April 1947.

Walter de Gruyter & Co.

VORWORT DES VERFASSERS

Das Bändchen „Einführung in die höhere Mathematik und ihre Anwendungen“ der Buchreihe „Arbeitsmethoden der modernen Naturwissenschaften“ ist als Niederschlag einer Vorlesung entstanden, die ich seit einer Reihe von Jahren in Marburg für Naturwissenschaftler — vorwiegend Chemiker — gehalten habe und läßt im Aufbau wohl deutlich seinen Ursprung erkennen.

Das Buch verfolgt, genau wie die Vorlesung, aus der es sich entwickelt hat, mehrere Ziele.

Die Studierenden der Chemie haben in ihrer überwiegenden Mehrzahl mehr Interesse für Fragen der organischen und anorganischen als der physikalischen Chemie und verhalten sich fast ausnahmslos ablehnend abstrakt mathematischen Problemstellungen gegenüber. Sie sind daher auch fast nie dazu zu bewegen, ausdauernd eine rein mathematische Vorlesung zu besuchen, obgleich sie eines gewissen Mindestmaßes mathematischer Kenntnisse zum Studium des durch die Diplom-Prüfungsordnung für Chemiker vorgeschriebenen Faches der physikalischen Chemie unbedingt bedürfen. Als Folge der geringen Beschäftigung mit mathematischen Fragen ergibt sich oft ein mangelndes Verständnis der auf mathematischer Grundlage aufgebauten physikochemischen Vorlesungen und damit wiederum eine ungenügende Vertiefung in denjenigen Zweig der Chemie, auf dessen Erkenntnisse sich sowohl der Anorganiker als auch der Organiker heute bei ihrer Arbeit stützen müssen und es auch weitgehend tun.

Eine Einführung in die mathematische Behandlung naturwissenschaftlicher Fragen muß daher für den Chemiker rechtzeitig in den ersten Studiensemestern geschehen und muß sehr behutsam vorgenommen werden. Eine gewisse fast episch anmutende Breite der Darstellung und mehrfach wiederholte Anwendung desselben mathematischen Gesetzes auf verschiedene physikalisch-chemische Probleme ist nach meiner Erfahrung empfehlens-

werter als eine knappe Abfassung des Inhaltes. Auch muß eine solche Einführung bewußt einen gewissen eng gezogenen Rahmen nicht überschreiten und stets von einer naturwissenschaftlichen, möglichst chemischen, Fragestellung ausgehen.

Das Buch will daher den Chemiker, noch ehe er physikochemische Vorlesungen gehört hat, auf die Beschäftigung mit mathematischen Fragen dadurch hinweisen, daß es chemische Probleme — die natürlich nur gestreift werden können — mathematisch so behandelt, daß sich die Möglichkeit bietet, zunächst die auf der Schule erworbenen mathematischen Kenntnisse anzuwenden und sie dann bis zu einem gewissen für den Chemiker unbedingt notwendigen Mindestmaße auszuweiten.

Ich bin mir dabei dessen voll und ganz bewußt, daß es sich nicht um eine in mathematischer Hinsicht erschöpfende Darstellung handeln kann, immerhin wird das Buch vielleicht ein gewisses Maß rechnerischer Fertigkeit dem Leser vermitteln und den interessierteren zum Besuch mathematischer Vorlesungen und zum Durcharbeiten rein mathematischer Bücher anregen können.

Durch die Behandlung vorwiegend physikochemischer Probleme versucht das Buch gleichzeitig den Chemiestudierenden schon in seinen ersten Studiensemestern in Berührung mit dem ihm zunächst fernerliegenden Zweige seiner Wissenschaft zu bringen und ihn für eine Beschäftigung mit seinen Fragenkomplexen zu gewinnen.

Daß auch der Physiker, der natürlich eine weit tiefer gehende mathematische Ausbildung, als es beim Chemiker der Fall ist, erhalten muß, unter denjenigen, für die das Buch bestimmt ist, im Buchtitel gesondert erwähnt ist, hat seinen besonderen Grund. Als Physiker, der sowohl auf der technischen Hochschule als auch auf der Universität studiert und als Assistent gearbeitet hat, weiß ich aus eigener Erfahrung, daß der Durchschnittsstudierende der Physik kein besonderes Interesse für chemische Fragen besitzt. Ja, er neigt sogar dazu, die Chemie als eine nicht exakte Probierwissenschaft, deren ausschließliches Ziel es ist, Präparate nach bestimmten empirischen Vorschriften herzustellen, anzusehen. Zwischen dem Physiker und Chemiker besteht so ein gewisser Gegensatz, der unbedingt im Interesse der Wissenschaft und Praxis überbrückt werden muß. Gerade der Physiker sollte sich viel mehr der Schwesterwissenschaft zur Verfügung stellen, denn er kann durch

seine tiefergehenden mathematischen und physikalischen Kenntnisse befruchtend auf die Arbeit des Chemikers wirken und ihm vor allem in der Technik durch Hineintragen physikalischer Methoden in die chemischen Arbeiten helfen. Und so will das Buch den jungen Physiker für die Beschäftigung mit chemischen Problemen gewinnen, indem es ihm gewissermaßen im Vorbeigehen zeigt, daß die Chemie viele Probleme kennt, die auch für den Physiker interessant sein können.

Ungünstige Zeitumstände, der Tod des Herausgebers der Buchreihe und die zweimalige vollständige Vernichtung des fertigen Buchsatzes als Folge der Kriegseignisse haben das Erscheinen des schon vor Jahren fertiggestellten Buches lange Zeit verhindert. Ich habe dem Verlage W. de Gruyter & Co. dafür zu danken, daß er sich nicht entmutigen ließ, immer wieder von neuem das Herausbringen des Buches zu versuchen.

Mit Dankbarkeit gedenke ich des verstorbenen Herausgebers der Buchreihe „Arbeitsmethoden der modernen Naturwissenschaften“, Herrn Prof. Dr. A. Thiel, auf dessen Anregung ich dieses Buch schrieb und der mich in meinen Bestrebungen, die Studierenden der Chemie für die Beschäftigung mit Mathematik zu gewinnen, in jeder Weise unterstützt hat.

Herrn Dr. J. Reich danke ich für das Lesen einer Korrektur.

Den größten Dank schulde ich meiner lieben Frau, die mit nie ermüdendem Eifer mir bei der Niederschrift des Manuskriptes behilflich gewesen ist, unter den ungünstigsten Umständen mit mir zusammen sämtliche Korrekturen gelesen und mich in stilistischen Fragen bestens beraten hat.

Marburg, im März 1946.

E. Asmus

INHALT

	Seite
I. Teil. Funktionen einer Veränderlichen	1
1. Abschnitt. Differentialrechnung	1
1. Kapitel. Allgemeines über Funktionen und ihre Darstellung	3
1. Der Funktionsbegriff.	3
2. Darstellung von Funktionen.	5
2. Kapitel. Die wichtigsten Funktionstypen	21
A. Potenzfunktionen.	21
3. Die Konstante	21
4. Die Proportionalität	24
5. Die lineare Funktion	28
6. Die Parabeln $y = x^n$	33
7. Der Begriff des Differentialquotienten.	34
8. Einige Differentiationsregeln	42
9. Das Differential.	47
10. Umkehrfunktionen und Umkehrregel	50
11. Die Funktionen vom Typus $y = \frac{1}{x^n}$	55
12. Die Kettenregel	64
13. Extremwert- und Wendepunktebestimmung	71
14. Graphische Differentiation.	90
B. Die Logarithmusfunktion.	92
15. Darstellung und Differentiation der Logarithmusfunktion	92
16. Logarithmische Papiere	98
17. Der logarithmische Rechenschieber.	108
C. Die Exponentialfunktion.	118
18. Darstellung und Differentiation der Exponentialfunktion	118
19. Produkt- und Quotientenregel	123
20. Die negative Exponentialfunktion	128

	Seite
21. Die Funktion $y = e^{\frac{1}{x}}$	139
22. Die Funktionen $y = e^{-x^2}$ und $y = x^2 e^{-x^2}$	147
23. Die Hyperbelfunktionen	156
D. Die Kreisfunktionen	160
24. Darstellung und Differentiation der Kreisfunktionen	160
25. Zyklometrische Funktionen als Umkehrung der Kreisfunktionen	165
3. Kapitel. Näherungsverfahren zur Auflösung von Gleichungen	167
26. Das Newtonsche Näherungsverfahren	171
27. Das Iterationsverfahren	175
4. Kapitel. Reihendarstellung von Funktionen	179
28. Der Begriff der Potenzreihe	180
29. Die Mac Laurin-Keihe	184
30. Die Taylor-Reihe	186
31. Konvergenz und Divergenz von Reihen	188
32. Das Rechnen mit Reihen	189
33. Die binomische Reihe und das Rechnen mit kleinen Größen	193
8. Kapitel. Unbestimmte Ausdrücke	199
34. Der Begriff des unbestimmten Ausdrucks	199
35. Auswertung unbestimmter Ausdrücke	202
2. Abschnitt. Integralrechnung	209
1. Kapitel. Allgemeines über Differentialgleichungen und den Integralbegriff.	209
36. Etwas über Differentialgleichungen	209
37. Das unbestimmte Integral	217
38. Das bestimmte Integral und sein Zusammenhang mit dem unbestimmten	223
2. Kapitel. Integrationsmethoden	239
39. Grundintegrale	239
40. Die Substitutionsmethode	248
41. Partielle Integration	256
42. Integration durch Partialbruchzerlegung	265
43. Näherungsweise Auswertung von Integralen	271

3. Kapitel. Graphische, numerische und mechanische Integrauswertung	Seite
44. Mechanische Methoden zur Auswertung bestimmter Integrale	277
45. Numerische Näherungsmethoden zur Auswertung bestimmter Integrale.	279
46. Ermittlung der Stammfunktion durch mechanische und numerische Methoden	283
47. Ermittlung der Stammfunktion durch graphische Integration	290
	294
II. Teil. Funktionen zweier Veränderlichen	299
1. Kapitel. Darstellung von Funktionen zweier Veränderlichen	301
48. Analytische und tabellarische Darstellung	301
49. Geometrische Darstellung im räumlichen rechtwinkligen Koordinatensystem.	305
50. Darstellung durch eine Netztafel	311
51. Darstellung durch eine Fluchtlinientafel	316
2. Kapitel. Differentiation	331
52. Partielle Differentiation und das totale Differential . . .	331
53. Höhere partielle Differentialquotienten.	343
54. Ermittlung von Extremwerten	346
55. Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate.	349
3. Kapitel. Integration	355
56. Das vollständige und das unvollständige Differential . .	355
57. Integration eines vollständigen Differentials	360
58. Integration eines unvollständigen Differentials	366
Anhang: Aufgaben	375
Lösungen.	381
Namen- und Sachregister	390

I. TEIL

FUNKTIONEN
EINER VERÄNDERLICHEN

1. ABSCHNITT

DIFFERENTIALRECHNUNG

und α , gern mit den letzten Buchstaben des Alphabets bezeichnet, tut es der Naturwissenschaftler in der Regel nicht; er pflegt gewöhnlich als abkürzende Bezeichnung seiner Größen die ersten Buchstaben ihres deutschen, lateinischen oder griechischen Namens zu verwenden oder einen Buchstaben, der sich durch historische Überlieferung eingebürgert hat. Die Beziehung zwischen Dichte und Temperatur würde er vielleicht als $d = f(t)$ oder, wie es nach der Empfehlung des AEF. (Ausschuß für Einheiten und Formelgrößen) heute meistens geschieht, als $\varrho = f(t)$ schreiben. Einzelne Buchstaben werden nun in den verschiedenen Gebieten der Chemie und Physik immer wieder für dieselben Größen verwendet und es ist erforderlich, sich diese Bezeichnungen zu merken.

Die Größen y und x nennt man, wie bereits erwähnt, die Veränderlichen oder Variablen und spricht von x als der unabhängigen und y als der abhängigen Variablen. Diese Bezeichnung kann leicht zu Irrtümern Anlaß geben insofern, als man vermuten könnte, beide Größen ständen zueinander im Verhältnis von Ursache (x) und Wirkung (y). Wohl ist bei unserem Beispiel die Dichteänderung des Wassers die Folge der Temperaturänderung; verfolgen wir jedoch die Dichte ϱ einerseits und die Zähigkeit η des Wassers andererseits, so finden wir, daß auch zwischen diesen ein funktioneller Zusammenhang besteht, $\eta = F(\varrho)$. Wir schreiben F , weil der Zusammenhang zwischen η und ϱ ein anderer ist als zwischen ϱ und t . Dieses Symbol bedeutet, daß mit einer Dichteänderung eine Zähigkeitsänderung verbunden ist. Das kommt aber nur daher, daß sowohl die Dichte als auch die Zähigkeit von der Temperatur abhängen. Wird also die Temperatur des Wassers geändert, so ändern sich η und ϱ einzeln für sich nach bestimmten Gesetzen und es besteht daher, gekoppelt über die gemeinsame Ursache, eine mathematische Beziehung zwischen der n - und ϱ -Änderung. So ist es auch müßig, zu fragen, ob in diesem Falle η oder ϱ die unabhängige Variable sei. Hängt η von ϱ ab, so wird auch umgekehrt ϱ von η abhängen. Ob die eine oder die andere Veränderliche als abhängig bezeichnet wird, hängt lediglich von der Schreib- oder Darstellungsweise des funktionellen Zusammenhanges ab.

Hängt eine Größe von einer einzigen anderen ab, so spricht man von der Funktion einer unabhängigen Veränderlichen.

Es ist aber auch durchaus möglich, ja, sogar die Regel, daß eine Größe von mehreren anderen gleichzeitig abhängt. So ist z.B. das Volumen eines Gases von drei Größen abhängig: der Temperatur — das Volumen nimmt mit wachsender Temperatur zu —, dem Druck — es nimmt ab bei wachsendem Druck —, und der Molzahl —, mit der zusammen es wächst. Man sagt in einem solchen Fall, das Volumen sei eine Funktion dreier unabhängigen Veränderlichen. Mit dieser Art von Funktionen werden wir uns erst im zweiten Teil des Buches befassen.

2. Darstellung von Funktionen

Es wurde bereits hervorgehoben, daß es u. a. das Ziel einer chemischen oder physikalischen Arbeit ist, den quantitativen zahlenmäßigen Zusammenhang zweier Größen zu ermitteln. Die Mathematik gibt uns nun die Hilfsmittel, diesen Zusammenhang in entsprechender Weise darzustellen und aus ihm Schlußfolgerungen verschiedener Art zu ziehen.

Welche Darstellungsarten stehen uns für eine Funktion zur Verfügung?

Tabellarische Darstellung

Eine der einfachsten Darstellungsarten ist die tabellarische. In Tab. 1 werden so z.B. Dichte und Temperatur des Wassers in ihrer Abhängigkeit dargestellt. Außer der Angabe der Zahlenwerte muß in der Tabelle bei der Darstellung von Größen, die eine Dimension besitzen (benannte Zahlen), diese enthalten sein. In unserem Beispiel sind die Temperaturangaben in Celsiusgraden gemacht, die Dichteinheit ist das Gramm im Milliliter.-

Die Darstellung einer Funktion durch eine Tabelle ist äußerst unübersichtlich. Es ist nicht möglich, durch einen Blick auf diese die speziellen Eigen-

Tabelle 1

	g/ml
0,00	0,99987
1,00	0,99993
2,00	0,99997
3,00	0,99999
4,00	1,00000
5,00	0,99999
6,00	0,99997
7,00	0,99993
8,00	0,99988
9,00	0,99981
10,00	0,99973

Schaften der Funktion zu erkennen. Wenn es sich aber um eine empirische Funktion handelt, also eine solche, deren Eigenschaften durch naturwissenschaftliche Versuche erst erforscht werden sollen, so wird in fast allen Fällen die Tabelle der Beobachtungswerte Ausgangspunkt aller weiteren mathematischen Überlegungen sein.

Die Tabelle enthält nur eine begrenzte Zahl von Wertepaaren. Das bedeutet jedoch z. B. nicht, daß das Wasser nur bei 0° , 1° , 2° usw. eine Dichte besitzt, sondern, daß bei dem durch die Tabelle dargestellten Versuch nur für diese Temperaturen die Dichte bestimmt oder ausgerechnet wurde. Auch für alle Zwischentemperaturen besitzt das Wasser eine meßbare Dichte. Ein solches Verhalten zeigen jedoch nicht alle Funktionen.

Graphische Darstellung

Das rechtwinklige Koordinatensystem. Wesentlich übersichtlicher als eine Tabelle ist die graphische Darstellung einer

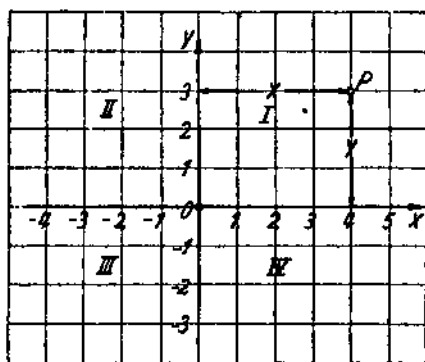


Fig. 1. Rechtwinkliges Koordinatensystem

Funktion. Am gebräuchlichsten ist dabei die Darstellung durch eine Kurve in einem Koordinatensystem, und von diesen ist wiederum ein rechtwinkliges oder kartesisches Koordinatensystem das weitaus übliche.

Zwei senkrecht zueinander gezeichnete Geraden, die sogenannten Koordinatenachsen, teilen die Zeichenebene in

die vier Quadranten I, II, III und IV. Von ihrem Schnittpunkt, dem Koordinatenursprung 0 aus, werden auf den Achsen, der waagerechten Abszissenachse und der senkrechten Ordinatenachse, Teilungen angebracht, wie es die Fig. 1 zeigt.

Ein Punkt P wird in seiner Lage in einem rechtwinkligen Koordinatensystem durch Angabe seiner Abszisse (x -Koordinate)

und seiner Ordinate (y-Koordinate) bestimmt. So hat der gezeichnete Punkt die Koordinaten $x = 4$ und $y = 3$. Der Punkt P repräsentiert damit ein Wertepaar. Liegt nun eine Funktion ab Tabelle vor, so läßt sich diese Funktion durch eine Kurve derart darstellen, daß man die in der Tabelle zusammengehörenden Wertepaare durch Punkte in einem Koordinatensystem darstellt und dann diese Einzelpunkte durch eine glatte

Tabelle 2

t °C	V Torr
0,0	4,6
5,0	6,5
10,0	9,2
15,0	12,8
20,0	17,5
25,0	23,8
30,0	31,8
35,0	42,2
40,0	55,3

Kurve verbindet. So geschah es in Fig. 2 für die in Tab. 2 dargestellte Funktion

„Sättigungsdampfdruck des Wassers in Abhängigkeit von der Temperatur“.

Wenn man die einzelnen Punkte, wie gezeichnet, miteinander verbindet, so drückt man damit stillschweigend aus, man nähme an, daß zwischen den gezeichneten (bei einem Versuch beobachteten) Punkten der Kurvenverlauf wirklich der dargestellte sei. Zu dieser Annahme muß man natürlich berechtigt sein.

Die gezeichnete Kurve läßt nun mit einem Blick alle wesentlichen Eigenschaften der dargestellten Funktion im gezeichneten Gebiete erkennen. Man sieht sofort, daß der Dampfdruck des Wassers mit steigender Temperatur ebenfalls wächst, und zwar beschleunigt.

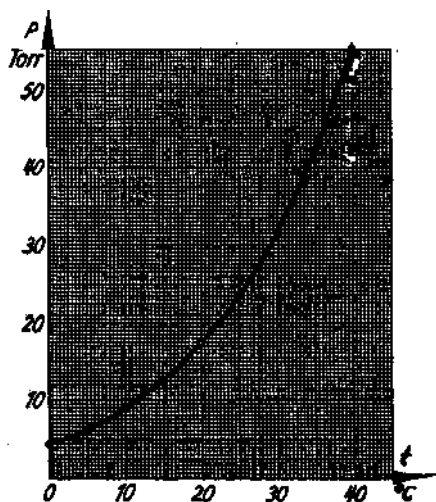


Fig. 2. Sättigungsdampfdruck des Wassers als Funktion der Temperatur

Zur Darstellung einer Funktion durch eine Kurve im rechtwinkligen Koordinatensystem verwendet man aus Bequemlichkeitsgründen das sogenannte Millimeterpapier, ein Blatt Papier, das mit einem Netz von quadratischen, 1 mm^2 großen Maschen bedruckt ist, wobei jede fünfte Linie durch etwas stärkeren, jede zehnte durch fetten Druck hervorgehoben ist. Man erkennt das Netz in der Fig. 2.

Die Wahl des Maßstabes auf den Koordinatenachsen ist beliebig. Man wählt ihn so, daß der ganze darzustellende Funktionsbereich auf einem Blatt bestimmten Formates gerade Platz hat. Aus Zweckmäßigkeitsgründen wird man dabei *die* Einheitslänge, also die Strecke, die die Einheit (1 Grad, 1 Torr usw.) darstellt, nicht gerade 7,3 mm (oder sonst irgendeine unbequeme Zahl), sondern 10, 20, 50 oder 100 mm lang wählen. Die in Fig. 2 dargestellte Funktion $p = f(t)$ ist so gezeichnet, daß der Abszissen- und Ordinatenmaßstab gleich sind. 2 mm bedeuten 1°C bzw. 1 Torr.

Es ist natürlich nicht notwendig, auf beiden Achsen gleiche Maßstäbe zu wählen, auch ist es für die Übersichtlichkeit der graphischen Darstellung oft von Vorteil, nicht das ganze Koordinatensystem oder nur wenigstens einen ganzen Quadranten, sondern lediglich einen Ausschnitt aus einem solchen darzustellen, d.h. die Zählung auf den Koordinatenachsen nicht mit Null zu beginnen. Als Beispiel für einen solchen Fall möge die in Tab. 1 dargestellte Funktion $\varrho = f(t)$ dienen. Würden wir hier gleiche Maßstäbe verwenden und würden wir auf der Abszisse 1 Grad durch eine Strecke von 1 cm darstellen, so müßten wir entsprechend auf der Ordinatenachse für 1 g/ml die Strecke 1 cm wählen. In diesem Falle würde man aber die Kurve gar nicht in ihren Einzelheiten zeichnen können, da die Dichtewerte sich im dargestellten Bereich nur höchstens um drei Stellen der vierten Dezimalen ändern, was einer Längenänderung der Ordinaten von 0,003 mm entspricht. Daher wird man den Maßstab von vornherein so festlegen, daß er auf der Ordinatenachse um ein Vielfaches größer ist als auf der Abszissenachse. Wir machen ihn 20000mal größer; die Größe 1 g/ml soll also durch die Strecke von 200000 mm = 200 m dargestellt werden. Da nun aber die ganze Dichteänderung **sich** doch nur in einem kleinen Bereich abspielt, wäre es unsinnig, eine 200 m lange Ordinatenachse zu zeichnen; wir lassen daher

bei der Zeichnung alle Werte unterhalb $\varrho = 0,99970$ g/ml fort und stellen unsere Funktion so dar, wie es Fig. 3 zeigt.

Die Darstellung einer Funktion durch eine Kurve hat gegenüber der tabellarischen den Vorteil, daß man an der Zeichnung, soweit es natürlich die Zeichengenauigkeit zuläßt, jedes beliebige Wertepaar ablesen kann, was bei der Tabelle, die für diskrete Werte aufgestellt ist, nur durch ein Sorrderverfahren (die Interpolation) möglich ist. Diesen in der Kontinuität der Aufzeichnung liegenden

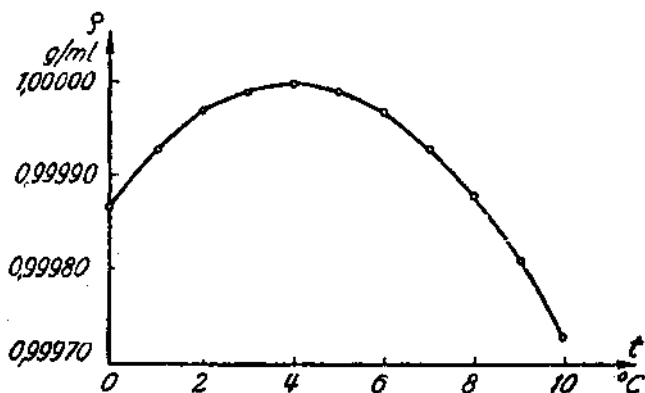


Fig. 3. Dichte des Wassers als Funktion der Temperatur

Vorteil macht man sich zunutze bei der Aufzeichnung von Funktionen durch automatisch arbeitende Geräte. Vor allem in der Großindustrie gibt es solche Apparate, die bestimmte Wertepaare selbsttätig messen und auf einem Registrierstreifen mechanisch oder photographisch in Kurvenform festhalten. Fig. 4 zeigt einen Ausschnitt aus einem solchen Registrierstreifen, bei dem die Temperatur von Ammoniakwasser in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt ist, wobei als eine Besonderheit hervorgehoben werden muß, daß das Koordinatensystem nicht rechtwinklig ist. Die Ordinatenachse ist, bedingt durch die Konstruktion des Meßgerätes, keine Gerade, sondern ein Teil eines Kreisbogens.

Bei automatisch arbeitenden Geräten braucht die Funktion nicht unbedingt durch eine gezeichnete Kurve dargestellt zu werden. Bei dem Gasdichteschreiber, der in der Großindustrie zur Kon-

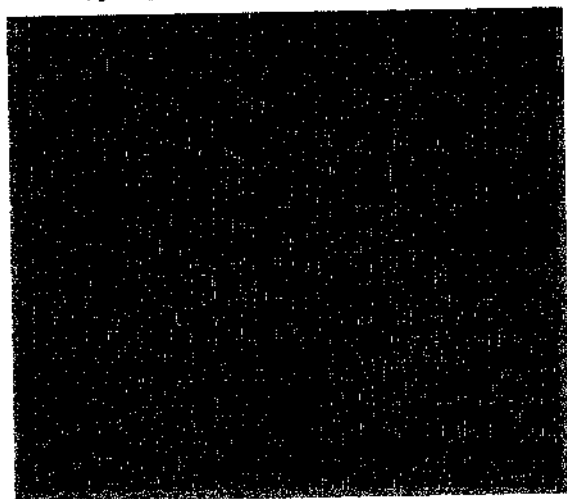


Fig. 4. Registrierstreifen mit gekrümmten Ordinaten

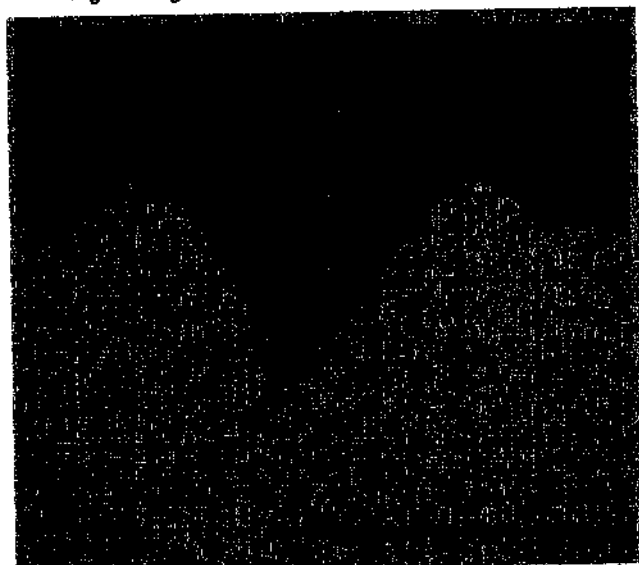


Fig. 5. Darstellung einer Funktion durch die Trennlinie zweier Felder

trolle der NH_3 -Synthese verwendet wird, wird der zu registrierende Wert als senkrechter Strich auf dem auf einer Trommel befestigten Registrierstreifen aufgezeichnet. Nach kurzer Zeit dreht sich die Trommel ein wenig und nun wird neben dem ersten Strich ein zweiter gezogen, dessen Länge ein Maß für die Dichte des untersuchten Gases zu diesem Zeitpunkt ist. So reiht sich Strich an

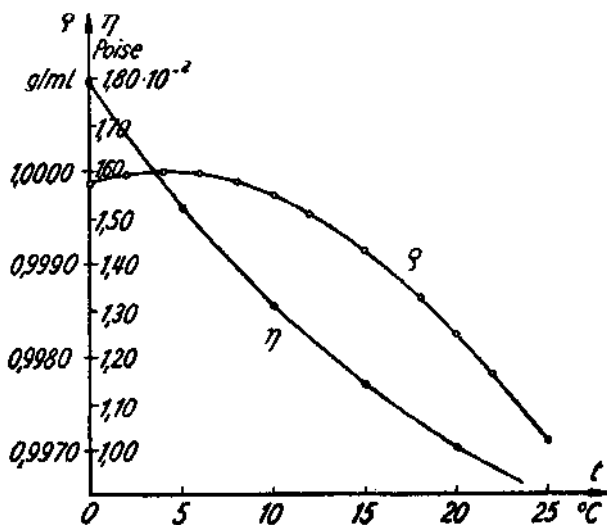


Fig. 6. Dichte und Zähigkeit des Wassers als Funktion der Temperatur

Strich und schließlich überdecken diese fortlaufend einen Teil der Papierfläche. Nimmt man nach 24 Stunden den Registrierstreifen ab, so hat er das in Fig. 5 teilweise dargestellte Aussehen. Hier wird also die untersuchte Punktion durch die Trennlinie des schwarzen und weißen Teilfeldes wiedergegeben.

In einem Koordinatensystem können auch gleichzeitig mehrere Kurven dargestellt werden, z. B. dann, wenn zwei Größen von einer dritten abhängen. So kann man Dichte und Zähigkeit des Wassers als Funktion der Temperatur darstellen, wie es Fig. 6 zeigt. Die Ordinatenachse muß in einem solchen Falle natürlich eine doppelte Teilung aufweisen. Diese Darstellungsart wird dann

gewählt, wenn es sich darum handelt, festzustellen, ob die beiden zu untersuchenden Größen gewisse Parallelerscheinungen in ihrem Gang aufweisen. Lediglich aus Raumersparnis sollte man nie mehrere Kurven in dasselbe Achsenkreuz einzeichnen, da sonst die Übersichtlichkeit stark leidet.

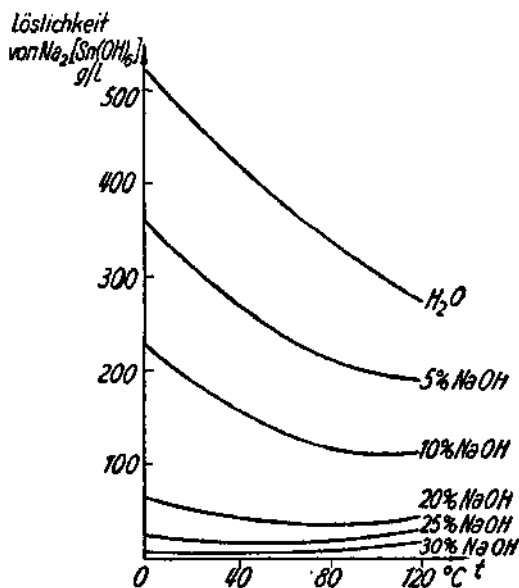


Fig. 7. Graphische Darstellung einer Kurvenschar

Einen anderen Fall, bei dem ebenfalls mehrere Kurven in einem Koordinatensystem eingezeichnet sind, zeigt Fig. 7. Die Kurven stellen die Löslichkeit von $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ (nach Reiff) in Wasser und Natronlauge verschiedener Konzentration als Funktion der Temperatur dar. Durch eine solche Kurvenschar wird einerseits gezeigt, wie sich die Löslichkeit mit der Temperatur ändert, andererseits aber auch, wie sie mit wachsender Konzentration der Natronlauge abnimmt. Jede Kurve gilt für einen bestimmten Prozentgehalt p der Natronlauge. Man nennt eine solche Größe, die für alle Punkte einer Kurve konstant ist, jedoch von Kurve zu Kurve sich ändert, den Parameter der Kurvenschar.

Unstetige und mehrdeutige Funktionen. Die im vorstehenden besprochenen Funktionen konnten durch eine Kurve dargestellt werden, die in einem Zuge, ohne Absetzen des Bleistiftes zeichnbar war. Es waren stetige Funktionen.

Der Naturwissenschaftler hat es in der Regel mit stetigen Funktionen zu tun. Tritt bei ihm in einer Kurve eine Unstetigkeit auf,

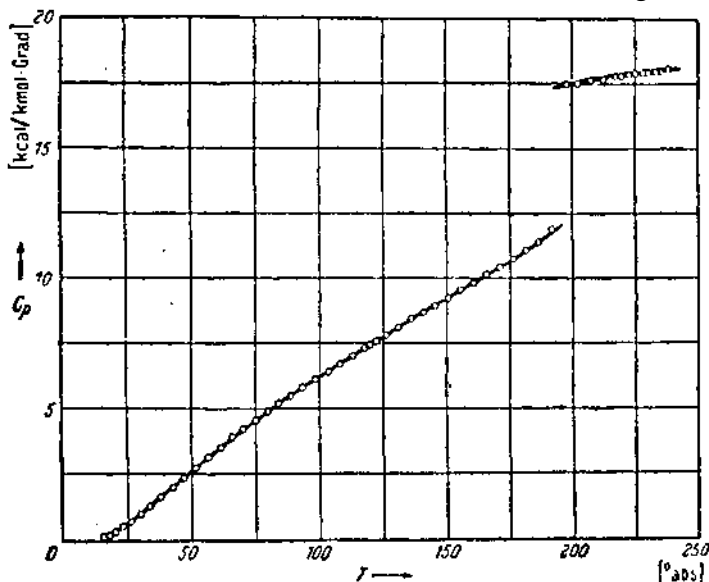


Fig. 8. Bild einer unstetigen Funktion. Temperaturabhängigkeit der Molwärme von kondensiertem Ammoniak

so bedeutet das stets, daß bei dem untersuchten Körper etwas Besonderes geschehen ist. Als Beispiel sei die unstetig verlaufende Kurve für die Molwärme bei konstantem Druck C_p von kondensiertem Ammoniak als Funktion der absoluten Temperatur angeführt. Untersucht man C_p als Funktion von T , so findet man im Gebiete sehr tiefer Temperaturen ein gleichmäßiges Ansteigen von C_p . Bei etwa 195° K springt die Kurve plötzlich (siehe Fig. 8) nach oben, um dann wieder langsam weiter zu steigen. An der Unstetigkeitsstelle, die nach Messungen von Overstreet und Giaque bei

195,36° K liegt, schmilzt nämlich das feste Ammoniak und dieser Prozeß macht sich durch einen Sprung in der Kurve bemerkbar.

Wir hatten bis jetzt stillschweigend angenommen, daß jedem Wert der unabhängigen Variablen nur ein einziger Wert der abhängigen Veränderlichen entspricht, daß wir es also mit sogenannten eindeutigen Funktionen zu tun haben. Die reine Mathematik kennt eine große Zahl von mehrdeutigen Funktionen, also solchen, bei denen zu einem x -Wert gleichzeitig mehrere y -Werte gehören. In der Praxis der Chemie und Physik treten

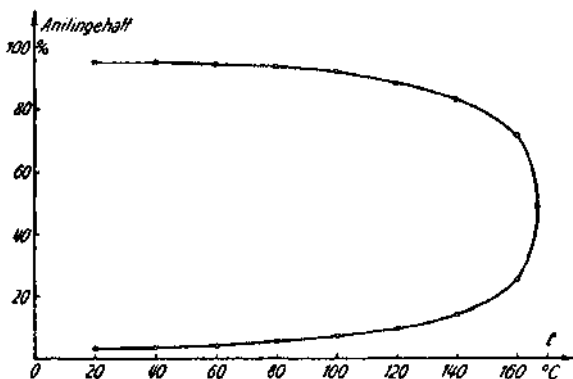


Fig. 9. Bild einer mehrdeutigen Funktion. Mischbarkeit von Anilin und Wasser als Funktion der Temperatur

mehrdeutige Funktionen im allgemeinen nicht auf. Bei Funktionen, die mehrdeutig aussehen, wird sich die Mehrdeutigkeit vielfach durch eine andere Auffassung der Funktion beheben lassen. Fig. 9 zeigt einen solchen Fall.

Mischt man Wasser und Anilin, so läßt sich bei 80° C eine homogene Mischung so lange herstellen, bis der Anteil des Anilins 5,5% nicht überschreitet. Nimmt man mehr Anilin, so ist eine einzige homogene Phase nicht zu erzielen, es sei denn, daß der Anteil des Anilins 93,5% überschreitet. Mischungen, die noch mehr Anilin enthalten, sind wieder homogen. Es gibt also beim System $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ eine untere und eine obere Grenze der homogenen Mischbarkeit. Diese Grenzen verschieben sich nun mit der Temperatur. Bei 167° C, der sogenannten kritischen Lösungs-

temperatur, hat die gezeichnete Kurve ihren weitest nach rechts gelegenen Punkt. Die Mehrdeutigkeit dieser Funktion verschwindet, wenn wir sie aus zwei Ästen zusammengesetzt denken. Der obere Ast kann aufgefaßt werden als Löslichkeitskurve für Wasser

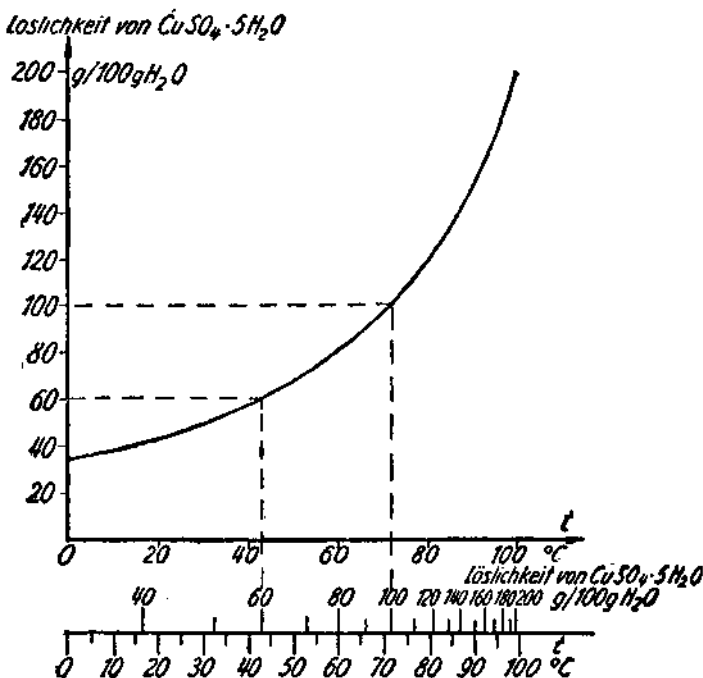


Fig. 10. Entstehung einer Funktionsleiter

in Anilin, der untere als Löslichkeitskurve von Anilin in Wasser. Beide Teilkurven treffen sich im kritischen Punkt und gehen mit stetiger Krümmung ineinander über.

Die Funktionsleiter. Eine besondere Art der graphischen Darstellung einer Funktion, die sich aus der Darstellung in rechtwinkligen Koordinaten herleiten läßt, ist die sogenannte Funktionsleiter. Begriff und Handhabung der Funktionsleiter lassen sich am einfachsten an einem Beispiel erklären.

Die Löslichkeit von kristallisiertem Kupfersulfat, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, in Wasser nimmt stark mit wachsender Temperatur zu, so wie es Fig. 10 zeigt.

Unterhalb der Abszissenachse ist auf einer parallelen Geraden die Teilung der Abszissenachse noch einmal aufgetragen. Überträgt man nun die Teilung der Ordinatenachse in der dargestellten Weise über die Kurve auf diese Gerade, so erhält man zwei nebeneinander liegende Skalen, die gemeinsam eine Darstellung der Funktion sind. Auf dieser Doppelskala, der Funktionsleiter, stehen sich jeweils zwei zu einem Wertepaar gehörende Zahlen gegenüber. So liest man z. B. ab, daß bei 55°C die Löslichkeit des Kupfersulfats 73 g Salz in 100 g Wasser beträgt. Während die eine Skala (*t-Skala*) gleichmäßig geteilt ist, ist die andere nach größeren Werten hin mehr zusammengedrängt als am Anfang.

Solchen ungleichmäßigen Teilungen werden wir später noch bei der Besprechung von Spezialpapieren begegnen.

Das Polarkoordinatensystem. Das rechtwinklige Koordinatensystem ist das wichtigste und gebräuchlichste, aber nicht das einzig verwendete. Für den Chemiker und Experimentalphysiker ist die Kenntnis dieser anderen Systeme mehr oder minder überflüssig, daher wollen wir sie auch nicht besprechen. Nur auf ein etwas häufiger gebrauchtes wollen wir kurz hinweisen, das Polarkoordinatensystem. Es wird fast ausschließlich zur Darstellung von Größen verwendet, die Funktionen eines Winkels sind. Das Polarkoordinatennetz besteht aus konzentrischen Kreisen, deren Radien von Kreis zu Kreis um den gleichen Betrag zunehmen, und aus Strahlen, die vom Zentrum ausgehen und so die Kreise senkrecht schneiden. Fig. 11 zeigt ein Blatt Polarkoordinatenpapier. Die Winkelteilung ist bei dem abgebildeten Blatt von zwei zu zwei Grad eingerichtet, die Zehnergrade sind durch fettgedruckte Strahlen hervorgehoben. Bei den Kreisen, deren größter einen Radius von 150 mm besitzt, ist jeder fünfte etwas, jeder zehnte stark durch fetten Druck markiert. Die Winkelskala liegt fest, die Radialskala muß der jeweils darzustellenden Größe angepaßt werden. Die Winkelzählung beginnt wie üblich von der Waagerechten (der Polarachse) aus und schreitet im mathematisch positiven Sinne, also entgegen der Uhrzeigerdrehung,

fort. Die Teilung der Radialskala beginnt im Mittelpunkt. Die Skalenwerte nehmen von innen nach außen zu. Die Verwendung von Polarkoordinaten sei am Beispiel erläutert.



Fig. II. Darstellung der Streuintensität von Elektronenstrahlen als Funktion des Streuwinkels in Polarkoordinaten

Davission und Germer stellten 1927 Versuche an, um den Beweis der Wellennatur des Elektrons zu liefern. Zu diesem Zweck ließen sie Elektronen auf Niekaleinkristalle fallen, wobei sie dann die Streuintensität der Elektronen als Funktion des Streuwinkels maßen. Stellt man diese Funktion in rechtwinkligen Koordinaten dar, so

erhält man Fig. 12. Viel anschaulicher ist jedoch die Darstellung derselben Funktion in Polarkoordinaten (Fig. 11). Die Darstellung ist ohne weitere Erklärungen zu verstehen. Jeder Punkt ist in seiner Lage durch den Schnitt eines Kreises mit einem Radius gegeben.

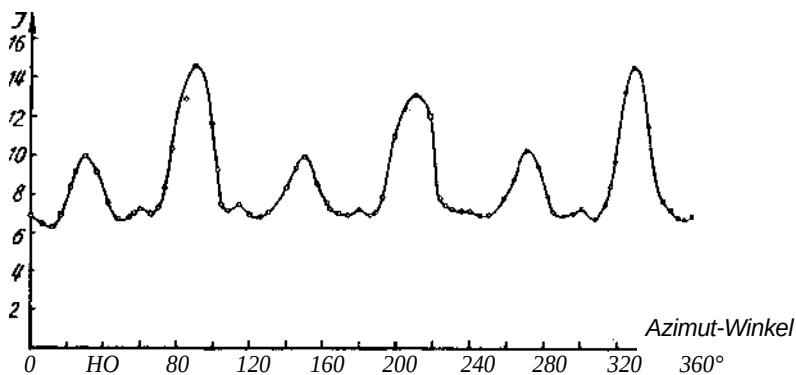


Fig. 12. Darstellung der Streuintensität von Elektronenstrahlen als Funktion des Streuwinkels in rechtwinkligen Koordinaten

Analytische Darstellung

Die analytische Darstellung einer Funktion durch eine Gleichung ist die präziseste und knappste, wenn auch nicht die übersichtlichste.

Man unterscheidet explizite und implizite Funktionen, die man symbolisch als $y = f(x)$ bzw. $f(x, y) = 0$ darstellt. Mit dem Zeichen $y = f(x)$ drückt man aus, daß eine Beziehung zwischen x und y besteht und daß speziell diese Beziehung durch eine Gleichung so gegeben ist, daß auf der linken Seite vom Gleichheitszeichen nur die abhängige Variable selbst, rechts vom Gleichheitszeichen dagegen ein ganzer mathematischer Ausdruck steht, eine Rechen Vorschrift, die sich auf die unabhängige Veränderliche bezieht. Mit $f(x, y) = 0$ ist irgendein mathematischer Ausdruck, der die beiden Veränderlichen und etwaige unveränderliche Größen (Konstanten) enthält, gemeint, der für jedes x und y den Wert Null haben soll.

Der Siedepunkt des Schwefels t_g hängt vom Druck ab, bei dem das Sieden erfolgt, nach der Gleichung

$$t_g = 444,60 + 0,0909 (p - 760) - 0,000048 (p - 760)^2,$$

wenn t_g in Celsiusgraden und p in Torr gezählt werden.

Setzt man bei dieser expliziten Funktion für p Werte ein, so läßt sich zu jedem p ein t_g ausrechnen, auf diese Weise eine Tabelle aufstellen und nach der Tabelle eine Kurve, die die Funktion darstellt, zeichnen.

Als typisches Beispiel einer impliziten Funktion sei die van derWaalssche Zustandsgleichung für CO_2 bei einer absoluten Temperatur von 273° angeführt. Sie lautet

$$\left(p + \frac{3,609}{V^2}\right)(V - 0,04275) = 22,4,$$

wenn p den Druck in Atmosphären und V das Molvolumen in Litern bedeuten. Um die Übereinstimmung mit dem Symbol $f(x, y) = 0$ zu erhalten, kann man die Gleichung auch

$$\left(p + \frac{3,609}{V^2}\right)(V - 0,04275) - 22,4 = 0$$

schreiben, was aber selbstverständlich belanglos ist.

Bei einer solchen impliziten Funktion kann die tabellarische und graphische Darstellung erst erfolgen, wenn man die Gleichung nach der einen Veränderlichen aufgelöst hat, also in die Form

$$p = \frac{22,4}{V - 0,04275} - \frac{3,609}{V^2}$$

gebracht hat.

Wollte man die Gleichung nach V auflösen, so würde das große Schwierigkeiten machen, weil es sich dann um die Bestimmung der Wurzeln folgender Gleichung dritten Grades handeln würde:

$$V^3 - \left(0,04275 + \frac{22,4}{p}\right)V^2 + \frac{3,609}{p}V - \frac{0,04275 \cdot 3,609}{p} = 0.$$

In vielen Fällen ist eine implizite Funktion gar nicht explizit darstellbar, so daß eine tabellarische Darstellung nicht möglich ist.

Die expliziten Funktionen sind demnach für den Naturwissenschaftler die weitaus wichtigeren und auch angenehmeren. Leider

sind die impliziten nicht ganz zu umgehen, da man auf diese Funktionsart gelegentlich durch theoretische Überlegungen geführt wird.

Die analytische Darstellung einer Funktion ist nicht anschaulich, und es wird meistens das Bestreben des Praktikers sein, von der analytischen zur graphischen Darstellung überzugehen. Das kann auf dem Umweg über die tabellarische Darstellung geschehen. Dieser Umweg läßt sich, vor allem, wenn es sich um eine qualitative Darstellung des Funktionsverlaufes handelt, vermeiden. Voraussetzung dafür ist, daß man die Eigenschaften einer gewissen Gruppe elementarer Funktionen kennt und diese Kenntnisse in geeigneter Weise auszunutzen versteht.

Die Übersetzung der Gleichung in das Kurvenbild unter Umgehung der Tabelle muß natürlich geübt werden, was nicht im Rahmen dieses Buches geschehen kann. An passender Stelle soll jedoch kurz auf die diesbezüglichen Methoden hingewiesen werden.

2. KAPITEL

Die wichtigsten Funktionstypen

A. Potenzfunktionen

3. Die Konstante

Die einfachste Funktion, die es gibt, ist die Konstante. Sie wird analytisch durch die Gleichung

gegeben. Da x in der Gleichung nicht vorkommt, hat y für jeden beliebigen Wert von x denselben Wert a . Die Funktion wird durch eine Parallele zur x -Achse im Abstände a dargestellt (Fig. 13).

Diese Gerade besitzt weder Anfang noch Ende, sie ist unbegrenzt. Schon an dieser Eigenschaft erkennt man, daß $y = a$ nur eine mathematische Abstraktion ohne einen physikalischen Sinn ist. Wohl kennt der Naturwissenschaftler Funktionen, die er als Konstanten bezeichnet, er sagt z. B., die elektromotorische Kraft E eines Akkumulators sei konstant und betrage

2 Volt, oder die Temperatur ϑ in einem Thermostaten sei konstant gleich 25°C . Im mathematischen Sinne handelt es sich aber nicht um Konstanten, denn der Akku war ja nicht seit aller Ewigkeit geladen, und er behält auch seine Spannung nicht unbegrenzt lange Zeit. Auch der Thermostat mußte einmal angeheizt werden und wird zu gegebener Zeit wieder außer Betrieb gesetzt. Der tatsächliche Verlauf der beiden Zeitkurven sieht vielleicht so aus (Fig. 14 und Fig. 15).

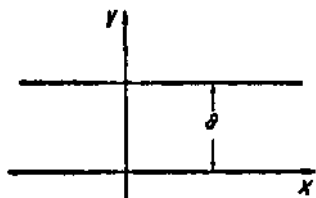


Fig. 13.
Bild einer Konstanten

Die Spannung ist kurz nach dem Laden etwas höher als zwei Volt, fällt dann auf diesen Wert, hält sich hier sehr lange, um dann wieder abzusinken. Der Thermostat, der mit kaltem Wasser gefüllt ist, hat vielleicht zunächst eine Temperatur von 10°C , wird dann auf 25° aufgeheizt, hält diese Temperatur konstant,

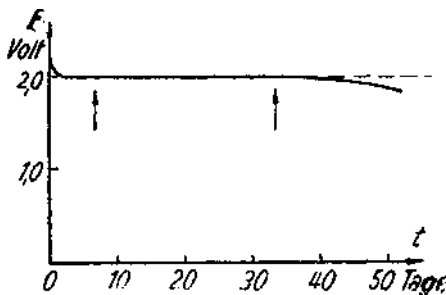


Fig. 14. EMK eines Akkumulators als Funktion der Zeit

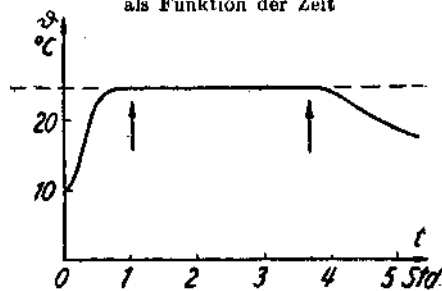


Fig. 15. Temperatur in einem Thermostaten als Funktion der Zeit

um nach dem Abschalten wieder abzukühlen. Und wenn wir sagen, E oder θ sei konstant, so meinen wir damit, daß die wahren, ausgezogen gezeichneten Funktionen während der uns interessierenden Zeitdauer, die in Fig. 14 und Fig. 15 durch je zwei Pfeile angegeben ist, durch ein Stück der mathematischen Konstanten ersetzt werden können. Während dieser Zeit haben wir irgendeinen Versuch angestellt; welche Spannung der Akku oder welche Temperatur der Thermostat vorher und nachher besessen haben, ist für uns ohne Interesse.

So ist es bei den Naturwissenschaften fast immer. Man interessiert sich meist nur für einen speziellen Ast oder einen Teil der mathe-

matischen Kurve, weil nur dieser Teil eine physikalische oder chemische Bedeutung hat. Wir werden solchen Beispielen später noch begegnen.

Aber noch ein weiterer Unterschied besteht zwischen der Ausdrucksweise eines Mathematikers und eines experimentell arbeitenden Chemikers oder Physikers. Folgendes Beispiel möge das erläutern.

Ein Thermostat, der über Stunden oder Tage die Temperatur konstant halten soll, besitzt nie eine wirklich unveränderliche

Temperatur. Infolge seiner Konstruktion schwankt vielmehr seine Temperatur in einem engen Bereich von vielleicht einigen tausendsteil Grad periodisch um den eingestellten Temperaturwert, so wie es Fig. 16 anschaulich zeigt. Diese Schwankungen können beobachtet werden, wenn man zur Temperaturmessung ein Beckmann-Thermometer mit einer in tausendstel Grad geteilten Skala verwendet. Nimmt man jedoch nur ein die Zehntelgrade anzeigendes Thermometer, so wird man von den Schwankungen nichts bemerken und den konstanten Temperaturwert $25,0^{\circ}\text{C}$ messen.

Während also der Mathematiker nur die Falle „konstant“ oder „nicht konstant“ kennt, ist für den Naturwissenschaftler noch der Zusatz „innerhalb der Meßgenauigkeit“ von Bedeutung. Für den Praktiker, der mit einem Zehntelgradthermometer arbeitet, ist eben die Temperatur im Thermostaten (innerhalb seiner Meßgenauigkeit)

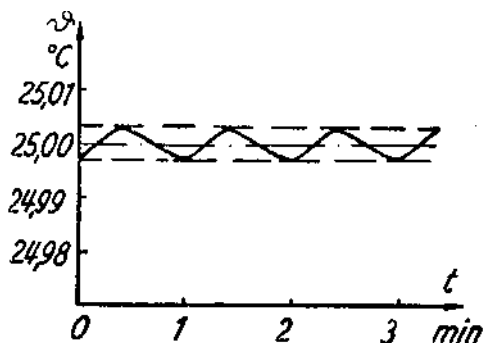


Fig. 16. Schwankungen der Temperatur in einem Thermostaten

konstant, auch wenn der Mathematiker hier anderer Meinung ist.

Daher ist es für den Praktiker auch nicht dasselbe, ob z. B. als Ergebnis einer Temperaturmessung der Wert $25,00^{\circ}$ oder 25° angegeben wird. Abstrakt mathematisch gesehen, sind beide Zahlenwerte zwar gleich, für den Praktiker bedeuten sie aber etwas total Verschiedenes. Die Zahlenangabe $25,00^{\circ}$ sagt im Gegensatz zu 25° aus, daß die Zehntel- und Hundertstelgrade gemessen wurden und daß die Abweichungen vom angegebenen Wert nur in der letztangeschriebenen Dezimalen liegen können. Bei der zweiten Angabe wird also durch die Schreibweise angedeutet, daß bei der Temperaturmessung nur die ganzen Grade berücksichtigt worden sind.

Hat man es mit größeren Zahlen zu tun, so wählt man gern die Zehnerpotenzschreibweise, wenn man beim Anschreiben einer Zahl auch ihre Genauigkeit zum Ausdruck bringen will. So bedeutet

$2,78 \cdot 10^5$ im Gegensatz zu 278000, daß die angegebenen **Tausender** nicht mehr ganz sicher sind, während man bei 278000 nur an **der** Richtigkeit der letzten Ziffer, der Einer, zweifeln darf.

4. Die Proportionalität

Begriff und Darstellung

Läßt man linear polarisiertes, gelbes Natriumlicht bei 20° durch eine 10 cm lange Schicht einer Rohrzuckerlösung von der Konzentration cg/cm^3 hindurchtreten, so wird die Polarisations-ebene um den Winkel

$$(1) \quad \alpha_{20}^D = 66,5 c$$

gedreht.

Eine Funktion dieses Typus, in allgemeiner Schreibweise

$$y = ax,$$

bei der eine Verdoppelung von x zu einer Verdoppelung von y , eine Verdreifung von x zu einer Verdreifung von y usw. führt, nennt man eine Proportionalität. In unserem Beispiele ist α_{20}^D proportional c , aber umgekehrt ist auch

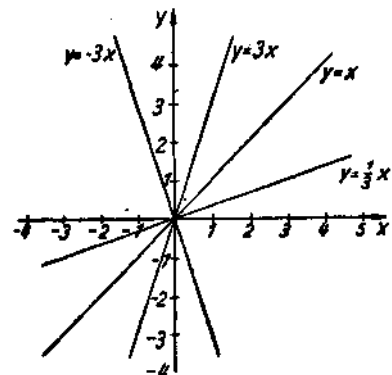


Fig. 17. Graphische Darstellung der Proportionalität

c proportional denn nach c aufgelöst, lautet die Gleichung:

$$(2) \quad c = 0,0150 \cdot \alpha_{20}^D.$$

So kann man durch die Messung von α_{20}^D die Konzentration der Zuckerlösung ermitteln (Saccharimetrie).

Die Funktion $y = ax$ wird graphisch durch eine Gerade durch den Koordinatenursprung dargestellt. Ist a gleich 1, also $y = x$, so verläuft die Gerade bei gleichen Maßstäben auf der x und y -Achse unter einem Winkel von 45° zur positiven Richtung der x -Achse. Ein Faktor a vergrößert jede Ordinate oder verkleinert sie, je nachdem, ob a größer oder kleiner als 1 ist. Dadurch wird der Verlauf der Geraden steiler oder flacher. Ist a negativ, so ver-

läuft die Gerade im zweiten und vierten Quadranten, so wie es Fig. 17 zeigt.

Man erkennt leicht, daß $a = \frac{y}{x} = \operatorname{tg} \alpha$ ist. Man nennt den Faktor a das Steigungsmaß oder die Neigung der Geraden.

Wir hatten an den beiden Gleichungen (1) und (2) gesehen, daß die begriffliche Vertauschung der unabhängigen und der abhängigen Variablen den Typus der Funktion nicht ändert, das

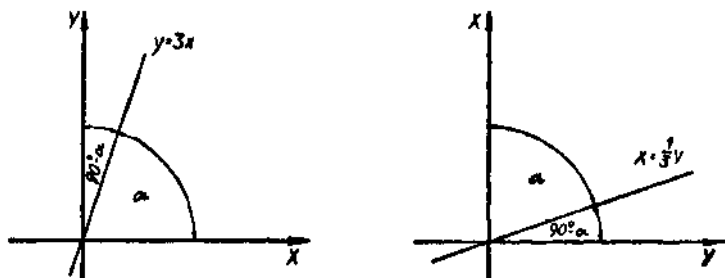


Fig. 18. Die Vertauschung der Koordinatenachsen führt bei einer Geraden zu keiner Änderung des Kurventypus

bedeutet, daß in einem Koordinatensystem mit vertauschten Achsen die Kurve wiederum eine Gerade ist, was eigentlich selbstverständlich und an den Figuren in Fig. 18 direkt ablesbar ist.

Die experimentell ermittelte Proportionalität

Die Kapazität eines Kondensators beliebiger Form ist gegeben durch die Gleichung

$$C = C_0 \cdot \epsilon;$$

dabei ist C_0 die Kapazität, die der Kondensator im Vakuum besitzen würde, und ϵ die Dielektrizitätskonstante. C_0 ist eine durch die Konstruktion gegebene feste Größe, die durch den Versuch bestimmt werden soll, ϵ ist von Substanz zu Substanz verschieden.

Bei einem Versuch wird nun der Kondensator bei 18°C in verschiedene Flüssigkeiten eingebettet und seine Kapazität gemessen. Es ergeben sich folgende in Tab. 3 zusammengestellte Werte.

Tabelle 3

Substanz	Formel	Σ	C cm
Toluol	$C_6H_5CH_3$	2,3	45
Äthylacetat .	$CH_3COOC_2H_5$	6,1	89
Essigsäure . .	CH_3COOH	9,7	131
Aceton	$(CH_3)_2CO$	21,5	320
Äthylalkohol .	C_2H_5CH	26,0	402
Nitrobenzol .	$C_6H_5NO_2$	36,4	525
Ameisensäure	$HCOOH$	58,0	860

Die gemessenen Werte tragen wir in ein Koordinatensystem ein (Fig. 19). Wegen der verschiedenen Größenordnung der Werte Σ

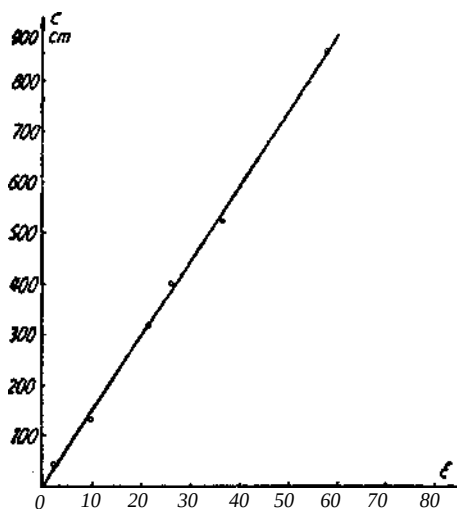


Fig. 19. Kapazität eines Kondensators in Abhängigkeit vom Dielektrikum

und C müssen wir die Maßstäbe auf den Koordinatenachsen verschieden wählen. Die Länge der Einheit auf der Abszissenachse l_ϵ machen wir 2 mm, die Einheitslänge l_c auf der Ordinatenachse 0,2 mm groß. Nach Einzeichnung der Meßwerte erkennt man sofort, daß eine gerade Linie sich durch die gezeichneten Punkte nicht hindurchlegen läßt. Der Grund dafür ist, daß die Werte ϵ wegen mangelhafter Reinheit der Substanzen nicht streng richtig und die Werte C mit Meßfehlern behaftet sind.

Da man aber weiß, daß die Kurve eine Gerade durch den Koordinatenursprung mit dem Steigungsmaß C_0 sein muß, legt man durch die Punkte eine durch den Koordinatenursprung gehende Gerade — man nennt sie die Ausgleichsgerade — so, daß

die Meßpunkte in ihrer Gesamtheit möglichst gleichmäßig oberhalb und unterhalb der Geraden liegen. Diese graphische Ausgleichung nach Augenmaß ist natürlich nicht ganz frei von Willkür. Wir werden im zweiten Teil des Buches ein objektives rechnerisches Ausgleichsverfahren (Methode der kleinsten Quadrate) kennenlernen.

Nun läßt sich C_0 direkt an der Zeichnung ablesen. Es ist selbstverständlich nicht identisch mit $\operatorname{tg} \alpha$, weil die Maßstäbe auf den Achsen verschieden sind. Ist der Abstand eines auf der Geraden gelegenen Punktes von der Abszissenachse p mm, derjenige von der Ordinatenachse q mm, so repräsentieren diese Strecken einen Wert $C = \frac{p}{l_e}$ und $\varepsilon = \frac{q}{l_s}$. Der gesuchte Wert C_0 ist damit

$$C_0 = \frac{C}{\varepsilon} = \frac{p}{q} \cdot \frac{l_s}{l_e} = \operatorname{tg} \alpha \cdot \frac{l_s}{l_e}.$$

Wie man an der Figur ablesen kann, ist $\operatorname{tg} \alpha = \frac{146,8 \text{ mm}}{100,0 \text{ mm}}$. In

$$C_0 = 1,468 \cdot \frac{2}{0,2} = 14,68.$$

Praktisch denselben Wert erhalten wir auch, wenn wir für irgendeinen Punkt nicht seine Abstände von den Achsen ausmessen, sondern seinen C - und seinen ε -Wert an den Teilungen ablesen und diese Werte ins Verhältnis setzen. Für $\varepsilon = 40$ finden wir auf der Geraden $C = 585$; damit wird

$$C_0 = \frac{585}{40} = 14,63.$$

Das erste Verfahren, das zunächst etwas umständlich erscheint, hat dann eine besondere Bedeutung, wenn die Teilungen auf den Achsen ungleichmäßig sind, so wie wir sie in Nr. 16 bei den logarithmischen Papieren kennenlernen werden.

Die dargestellte Gerade hat also die Gleichung $C = 14,65 \cdot \varepsilon$. Wir wollen bei dieser Gleichung noch etwas verweilen, um uns noch einmal den Gegensatz zwischen reiner und angewandter Mathematik vor Augen zu halten. Die Gleichung $C = 14,65 \cdot \varepsilon$ bedeutet eine unbegrenzte Gerade, die im dritten und ersten Quadranten verläuft. Bei gedankenloser Anwendung der Glei-

chung würde man z.B. finden, daß C für $\varepsilon = -10$ den Wert $-146,5$ hat. Das ist zwar mathematisch richtig, hat aber keinen physikalischen Sinn, denn es gibt keinen Stoff, der eine negative Dielektrizitätskonstante besitzt. Aber auch ε -Werte zwischen 0 und $+1$ sind für unsere Stoffe auszuschließen, da das Vakuum den kleinsten Wert der Dielektrizitätskonstante besitzt, nämlich $\varepsilon = 1$. So hat also unsere Gleichung und die dargestellte Gerade nur einen Sinn für ε -Werte größer als 1. Wie weit die Gerade nach oben reicht, kann man nicht von vornherein sagen, denn es lassen sich neuerdings Stoffe herstellen, bei denen man durch geeignete Zusammensetzung ε recht groß machen kann.

Es zeigt sich also, daß der Naturwissenschaftler mit der obigen Gleichung etwas anderes als der Mathematiker meint, nämlich **nur** ein Stück der mathematischen Geraden.

6. Die lineare Funktion

Gleichung einer Geraden

Eine lineare Funktion wird in allgemeiner Form analytisch dargestellt durch die Gleichung

$$y = a + bx.$$

Sie setzt sich aus zwei Anteilen additiv zusammen: $y_1 = a$ und $y_2 = bx$. Die graphische Darstellung dieser Teilfunktionen ist

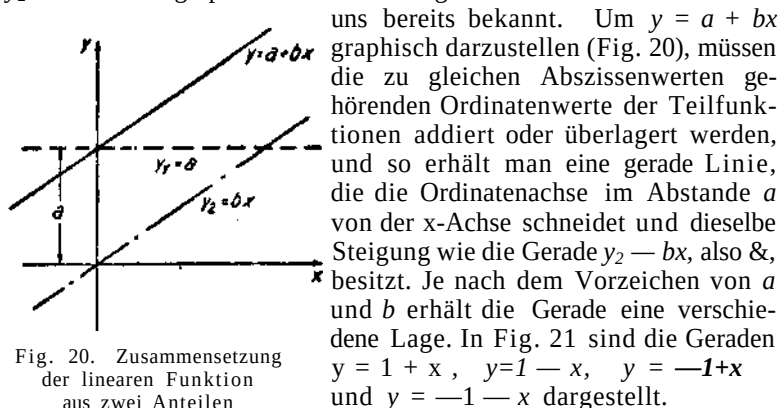


Fig. 20. Zusammensetzung der linearen Funktion aus zwei Anteilen

Eine besondere, gelegentlich gebrauchte Form einer Geradengleichung ist die sogenannte Abschnittsform

$$\frac{x}{a} + \frac{y}{b} = 1.$$

Wie man sich leicht an Hand der Fig. 22 überzeugt, sind a und b hier die Abschnitte, die die Gerade auf den Koordinatenachsen abschneidet, denn es ist ja $y = b$ für $x = 0$ und $y = 0$ für $x = a$.

Die lineare Funktion ist eine der wichtigsten Funktionen, mit denen es der Naturwissenschaftler zu tun hat, und zwar deswegen, weil jede Kurve auf einem kurzen Stück in erster Näherung durch eine Gerade ersetzt werden kann. Viele lineare naturwissenschaftliche Gesetze sind nur als Näherungsgesetze aufzufassen.

Wir wollen nun eine praktische lineare Funktion besprechen.

Läßt man durch eine Silbernitratlösung zwischen zwei Elektroden einen Gleichstrom von der konstanten Stromstärke i Amp. eine Zeit t Sek. hindurchgehen, so scheidet sich auf der Kathode nach Faraday eine Silbermenge m mg,

$$m = 1,118 \cdot i \cdot t,$$

ab. Ist die Anfangsmasse der Kathode 20,346 g und beträgt

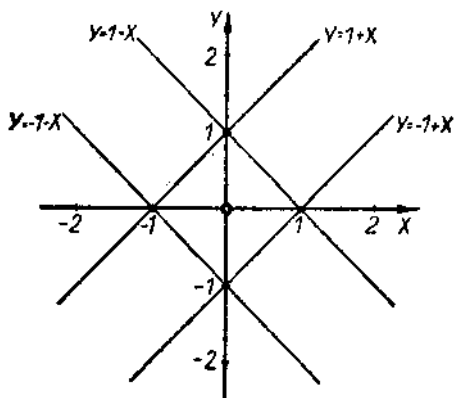


Fig. 21. Abhängigkeit der Lage einer Geraden vom Vorzeichen der Zahlen a und b

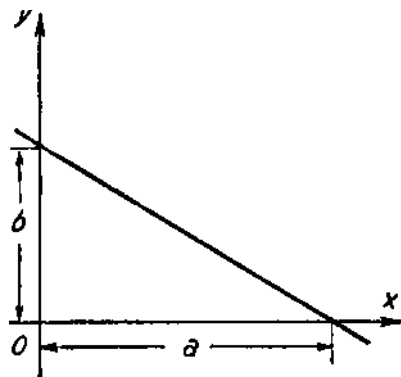


Fig. 22.

die Stromstärke $i = 100 \text{ mA} = 0,1 \text{ A}$, so ist die Gesamtmasse der Kathode M (in g) von der Zeit abhängig nach der Gleichung

$$M = 20,346 + 1,118 \cdot 10^{-8} \cdot 0,1 t = 20,346 + 1,118 \cdot 10^{-4} t.$$

Diese Funktion wird durch eine gerade Linie dargestellt, die auf der Ordinatenachse die Strecke, welche 20,346 g darstellt, abschneidet und so ansteigt, daß auf je 10^4 Sekunden eine Massenzunahme von 1,118 g erfolgt.

Koordinatentransformation

Ein weiteres Beispiel bietet uns die Funktion, welche die Siedetemperatur des Wassers (in $^{\circ}\text{C}$) in Abhängigkeit vom reduzierten Barometerstand (in Torr) darstellt. Die Gleichung lautet

$$(3) \quad t = 100 + 0,0375 (b_{\text{red}} - 760)$$

Um die diese Gleichung darstellende Gerade zeichnen zu können,

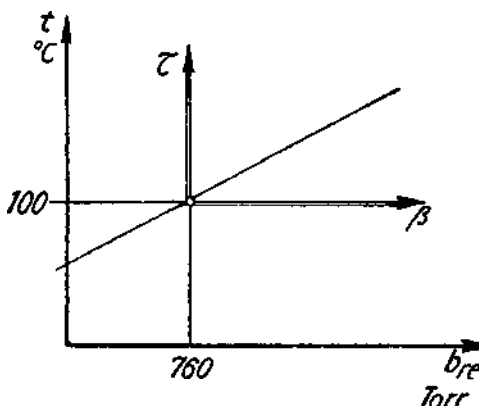


Fig. 23. Durchführung einer Koordinatenkreuzverschiebung

müßten wir die Gleichung auf die Form $y = a + b x$ bringen. Das wäre aber ungeschickt und umständlich. Statt dessen formen wir die Gleichung etwas um:

$$(4) \quad 15-100 \\ = 0,0375 (b_{\text{red}} - 760) .$$

Nennen wir $t-100$ jetzt τ und $b_{\text{red}}-760$ jetzt β , so geht Gl. (4) über in

$$\tau = 0,0375 \beta .$$

Wir haben eine sogenannte Koordinatentransformation durchgeführt, und indem neuen β, τ -Koordinatensystem (Fig. 23) ist $\tau = 0,0375 \beta$ eine Gerade durch den Koordinatenursprung, die sofort, da ihre Neigung bekannt ist, gezeichnet werden kann. Das Ziel war aber, die Funktion als Gerade

im b_{red} , t -System darzustellen. Wegen

$$\tau = t - 100 \quad \text{und} \quad \beta = b_{\text{red}} - 760$$

liegt der Koordinatenursprung des β, τ -Systems ($\beta = 0$, $\tau = 0$) bei $t = 100$ und $b_{\text{red}} = 760$, so daß wir um das β, τ -Koordinatensystem mit der Geraden das eigentliche b_{red} , t -Koordinatensystem herumzeichnen können, womit wir die Darstellung der Gl. (3) erhalten. Das β, τ -Koordinatensystem spielte bei der ganzen Überlegung nur eine Hilfsrolle.

Im übrigen sei bemerkt, daß Gl. (3) ein Beispiel für ein Näherungsgesetz darstellt. Nur in unmittelbarer Umgebung des Punktes $b_{\text{red}} = 760$, $t = 100$, stellt sie das tatsächliche Verhalten der Siedetemperatur dar.

Etwas über absolute und relative Fehler

Kennt man die Neigung einer geraden Linie und die Koordinaten eines ihrer Punkte, so lassen sich die Koordinaten aller anderen Punkte berechnen.

Es sei P_0 ein Punkt mit den bekannten Koordinaten x_0 und y_0 . Vergrößert man die Abszisse um Δx (siehe Fig. 24), so hat der auf der Geraden liegende Punkt P , der die Abszisse $x = x_0 + \Delta x$ besitzt, eine Ordinate, die um das Stück Δy gegenüber y_0 geändert ist. Man liest an der Figur ab, daß

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = \operatorname{tg} \alpha = b$$

ist. Somit ist die Ordinate des Punktes P gegeben als

$$y = y_0 + \Delta y = a + b(x_0 + \Delta x) = a + b x_0 + b \cdot \Delta x.$$

Der Ordinatenzuwachs $\Delta y = b \cdot \Delta x$ ist nur durch die Neigung

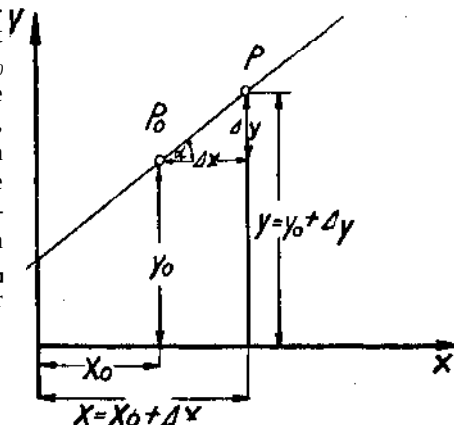


Fig. 24

und den Abszissenzuwachs gegeben, dabei ist das Steigungsmaß 6 konstant, also unabhängig von Δx .

Auf S. 24 hatten wir die Beziehung zwischen der Konzentration einer Rohrzuckerlösung und dem Drehwinkel α_{20}^D besprochen. Sie lautete

$$(5) \quad c = 0,0150 \cdot \alpha_{20}^D$$

Mißt man den Winkel α_{20}^D , so läßt sich nach der Gl. (5) c berechnen. Wie wirkt sich aber ein Meßfehler bei α_{20}^D auf die Berechnung der Konzentration aus?

Wird α_{20}^D um den Betrag $\Delta \alpha_{20}^D$ falsch gemessen, so wird c um den Betrag Δc fehlerhaft und dieser Konzentrationsfehler muß als

$$\Delta c = 0,0150 \cdot \Delta \alpha_{20}^D$$

aus dem Winkelfehler zu berechnen sein.

Δc und $\Delta \alpha_{20}^D$ sind sogenannte absolute Fehler. Der absolute Fehler der abhängigen (berechneten) Größe ist bei gleichbleibender Meßgenauigkeit um so größer, je größer das Steigungsmaß der Geraden ist, die die funktionelle Beziehung zwischen den Veränderlichen darstellt.

Unter dem relativen Fehler versteht man das Verhältnis des absoluten Fehlers zur gemessenen Größe und unter dem prozentischen Fehler den mit 100 multiplizierten relativen.

Absoluter Fehler Δc ,

Relativer Fehler $\frac{\Delta c}{c}$,

Prozentischer Fehler $\frac{\Delta c}{c} \cdot 100$.

Wir wollen den prozentischen Fehler unserer Zuckerbestimmung berechnen. Es ist

$$\frac{\Delta c}{c} \cdot 100 = \frac{0,0150 \cdot \Delta \alpha_{20}^D}{0,0150 \cdot \alpha_{20}^D} \cdot 100 = \frac{\Delta \alpha_{20}^D}{\alpha_{20}^D} \cdot 100,$$

also genau so groß wie der prozentische Fehler der Winkelmessung. Ist die Winkelmessung mit einer Unsicherheit (einem möglichen Fehler) von 1% behaftet, so ist die aus dem gemessenen Winkel berechnete Konzentration ebenfalls auf 1% unsicher.

6. Die Parabeln $y=x^n$

Die lineare Funktion und ihr Spezialfall, die Proportionalität, sind für den Naturwissenschaftler, wie schon erwähnt, von sehr großer Bedeutung. Damit soll aber nicht gesagt sein, daß andere kompliziertere Funktionen in Chemie und Physik nicht vorkommen.

Betrachten wir eine Funktion, bei der eine Größe nicht proportional einer anderen, sondern proportional deren Quadrat ist! In allgemeiner Schreibweise soll also $y = b x^2$ sein.

Schüttelt man Benzoesäure mit Benzol und Wasser, so verteilt sich die Säure auf beide Flüssigkeiten nach einem bestimmten Gesetz (Nernstscher Verteilungssatz) derart, daß bei 10°C die Konzentrationen der Benzoesäure im Benzol (c_B) und im Wasser (c_W) durch die Beziehung verknüpft sind

$$(6) \quad c_B = 70,6 c_W^2.$$

Wird die eine Konzentration, z. B. c_W , durch Titration bestimmt, so läßt sich die andere aus der Gl. (6) ausrechnen oder an der graphischen Darstellung (Fig. 25) direkt ablesen. Bei der in Fig. 25 dargestellten Parabel gilt natürlich nur der Ast im ersten Quadranten, da negative Konzentrationen nicht existieren.

Eine ganze Anzahl naturwissenschaftlicher Gesetze ist „quadratisch“, so ist z. B. die Leistung des elektrischen Stromes $N = R i^2$ proportional dem Quadrate der Stromstärke i ; die kinetische Energie eines bewegten Körpers $E = \frac{m}{2} v^2$ ist proportional dem Quadrate der Geschwindigkeit v ; der bei einer gleichförmig beschleunigten Bewegung geradlinig zurückgelegte Weg $s = \frac{b}{2} t^2$ ist proportional dem Quadrate der Zeit.

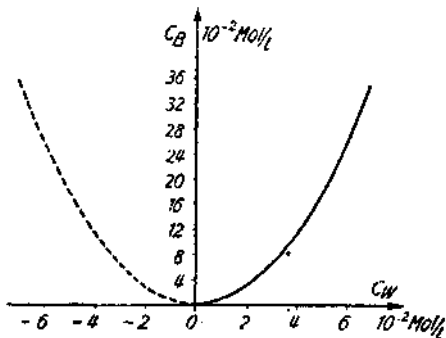


Fig. 25. Verteilung von Benzoesäure zwischen C_6H_6 und H_2O

Aber nicht nur in der zweiten Potenz kann die unabhängige Veränderliche auftreten: z.B. ist die Reichweite von α -Strahlen in Luft proportional der dritten Potenz der Anfangsgeschwindigkeit,

die Gesamtstrahlung eines schwarzen Körpers proportional der vierten Potenz der absoluten Temperatur. Die graphische Darstellung dieser Potenzfunktionen ist im wesentlichen dieselbe wie für die Funktionen

$y = x^2$, $y = x^3$, $y = x^4$ usw., deren Kurvenbilder in Fig. 26 dargestellt sind.

Man erkennt, daß die beiden Äste der geraden Potenzfunktionen im ersten und zweiten, diejenigen der ungeraden im ersten und dritten Quadranten liegen und man sieht ferner, daß mit wachsender Potenz die Kurvenform immer „eckiger“ wird und die Kurven sich immer mehr den gestrichelt eingezeichneten Geraden anschmiegen.

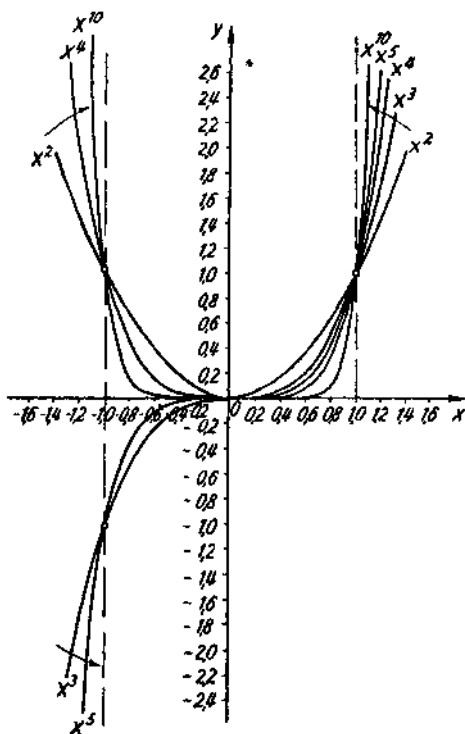


Fig. 26. Graphische Darstellung einiger Parabeln höherer Ordnung

7. Der Begriff des Differentialquotienten

Die Tangentensteigung als Maß gewisser Größen

Bewegt sich ein Körper ohne den Einfluß von Kräften, völlig sich selbst überlassen, so wächst der von ihm zurückgelegte Weg s nach der Gleichung

$$(7) \quad s = s_0 + kt,$$

wobei t die Zeit, s_0 den zur Zeit $t = 0$ bereits zurückgelegten Weg und k eine Konstante bedeuten. Diese Funktion wird durch die in Fig. 27 wiedergegebene Gerade dargestellt. Welche Geschwindigkeit besitzt nun der bewegte Körper zur Zeit t ?

Wir können die Geschwindigkeit v definieren als denjenigen Weg, den der Körper in der auf t folgenden Sekunde zurücklegen wird, dann ist

$$v_1 = \frac{s_1 - s}{t + 1 - t} = \operatorname{tg} \alpha,$$

wie man leicht an der Figur ablesen kann. Man könnte als Geschwindigkeit zur Zeit t auch die Strecke festsetzen, die der Körper in der dem Zeitpunkt t vorausgegangenen Sekunde zurückgelegt hat. In diesem Falle ist

$$v_{-1} = \frac{s - s_{-1}}{t - (t-1)}$$

und dies ist wiederum gleich $\operatorname{tg} \alpha$. Es ist also $v_1 = v_{-1}$; die Geschwindigkeit ist also unabhängig von der speziellen Wahl des Hilfspunktes (P_1 oder P_{-1}). Das ist deswegen der Fall, weil die Geschwindigkeit eine konstante Größe ist und sich mit fortschreitender Zeit nicht ändert. Man erkennt auch leicht, daß die Konstante k in Gl. (7) die konstante Geschwindigkeit selbst ist, und die Geschwindigkeit v kann allgemein definiert werden als

$$v = \frac{\Delta s}{\Delta t} = \operatorname{tg} \alpha,$$

wenn Δs ein beliebiger, in dem Zeitintervall Δt zurückgelegter Weg ist. Die Geschwindigkeit ist geometrisch durch das Steigungsmaß der die Bewegungsgleichung wiedergebenden Geraden dargestellt; sie läßt sich also aus der Weg—Zeit-Funktion ableiten und an der Weg—Zeit-Kurve geometrisch darstellen.

Anders wird die Sachlage, wenn ein Körper sich ungleichmäßig, etwa mit stets zunehmender Geschwindigkeit bewegt, wie es z. B.

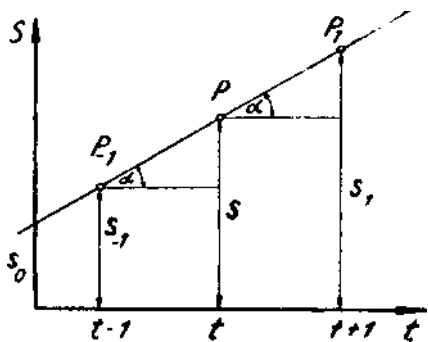


Fig. 27. Weg-Zeit-Diagramm eines mit konstanter Geschwindigkeit sich bewegendes Körpers

beim freien Fall im luftleeren Raum ist. Hier ist der zurückgelegte Weg nicht eine lineare, sondern eine quadratische Funktion der Zeit.

Es ist

$$s = k t^2 = \frac{1}{2} g t^2,$$

wenn k wiederum eine Konstante bedeutet (die halbe Erdbeschleunigung) und wir annehmen, daß der frei fallende Körper zur Zeit $t = 0$ erst zu fallen beginnt.

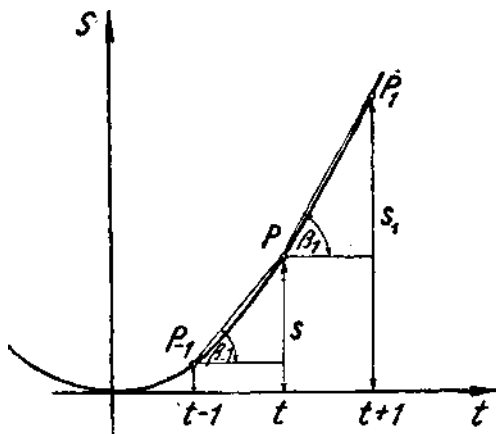


Fig. 28. Weg-Zeit-Diagramm eines konstant beschleunigten und geradlinig sich bewegenden Körpers

Stellen wir die Funktion $s = k t^2$ graphisch dar, so erhalten wir eine zur s -Achse symmetrische Parabel, von der nur der im ersten Quadranten liegende Teil in Fig. 28 gezeichnet ist. Es sei wieder P ein Punkt der Kurve, dessen Ordinate den in der Zeit t zurückgelegten Weg s darstellt. Wir wollen auch hier nach der Geschwindigkeit des Körpers zur Zeit t fragen. Wiederum können wir v

als den Weg definieren, der in der auf t folgenden oder vorhergegangenen Sekunde zurückgelegt worden ist. Im ersten Fall ist die Geschwindigkeit

$$v_1 = t g \beta_1,$$

im zweiten

$$v_{-1} = t g \beta_{-1}.$$

Die so erhaltenen Geschwindigkeiten sind nicht gleich, denn $t g \beta_1$ ist größer als $t g \beta_{-1}$. Es muß ja auch so sein, denn die Beobachtung des frei fallenden Körpers lehrt, daß die Geschwindigkeit mit fortschreitender Zeit zunimmt. Die Neigungen der beiden Sehnen $P_{-1}P$ und PP_1 stellen offensichtlich gar nicht die Geschwindigkeit zur Zeit t dar. So ist v_1 eigentlich diejenige konstante Geschwindigkeit, die ein Körper haben müßte, um in einer

Sekunde den Weg s_t-s zurückzulegen. Der frei fallende Körper bewegt sich aber nicht mit konstanter Geschwindigkeit und daher hat v_t nur den Sinn einer Durchschnittsgeschwindigkeit auf der Wegstrecke s_t-s . Man erkennt daran, daß die Steigung einer Sehne nicht ein Maß für die sogenannte Momentangeschwindigkeit eines Körpers zur Zeit t sein kann.

Nimmt man nun statt der Zeitintervalle von je einer Sekunde kleinere, läßt also die beiden Hilfspunkte auf der Kurve an P heranrücken, so sieht man leicht ein, daß die Steigungen der beiden Sehnen sich nicht mehr so stark unterscheiden wie im ersten Falle, und dieser Steigungsunterschied wird um so geringer, je näher die beiden Hilfspunkte an P herankommen, je kleinere Zeiten man also betrachtet. Grundsätzlich bleibt aber bei der Definition der Geschwindigkeit als Sehnenneigung die oben genannte Schwierigkeit bestehen. Bei der Wanderung der beiden Hilfspunkte auf P zu drehen sich die beiden Sehnen um P ; dabei werden ihre Neigungen immer mehr untereinander und gleichzeitig der Neigung der Kurventangente im Punkte P gleich. Und so kann man die Momentangeschwindigkeit des fallenden Körpers als durch die Neigung der Kurventangente in P dargestellt definieren.

Wir haben also gesehen, daß die Ermittlung der Geschwindigkeit eines ungleichförmig bewegten Körpers auf die Frage führt: wie bestimmt man die Lage der in einem Punkte an eine Kurve gelegten Tangente?

Wir wollen dieses Problem an zwei speziellen Beispielen untersuchen.

Die Ermittlung der Tangentenneigung als Grenzwertproblem

Es sei gegeben die Parabel $y = x^2$ und es sei die Neigung der Tangente in einem Punkte P mit den Koordinaten x, y zu ermitteln.

Wir nehmen **auf** der Parabel (Fig. 29) einen Punkt P_1 in der Nachbarschaft von P an und zeichnen die Sehne PP_1 , die die Neigung $\text{tg } \beta$ besitzt. Es ist

$$\text{tg } \beta = \frac{\Delta y}{\Delta x}.$$

Diese Neigung ist zwar nicht identisch mit $\operatorname{tg} \alpha$, der Neigung der Tangente, aber ihre Ermittlung führt zur Berechnung der letzteren. Der Punkt P_1 besitzt die Koordinaten $x + \Delta x$ und $y + \Delta y$, die, weil der Punkt auf der Parabel liegt, durch die Gleichung

$$y + \Delta y = (x + \Delta x)^2$$

miteinander verkoppelt sind. Durch Auflösen der Klammer finden wir

$$y + \Delta y = x^2 + 2x \cdot \Delta x + (\Delta x)^2.$$

Weil $y = x^2$ ist, vereinfacht sich die Gleichung zu

$$\Delta y = 2x \cdot \Delta x + (\Delta x)^2$$

und die Neigung der Sehne PP_1 ist

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{\Delta y}{\Delta x} = 2x + \Delta x,$$

Wir erkennen daraus, daß die Neigung der Sehne von zwei Bedingungen abhängt:

1. von der Lage des Punktes P wegen des Summanden $2x$, und 2. von der gegenseitigen Lage der Punkte P und P_1 , ausgedrückt durch Δx .

Läßt man nun den Punkt P_1 auf dem Parabelbogen näher an P herankommen, so dreht sich die Sehne auf die Tangente zu und $\operatorname{tg} \beta$ wird kleiner, weil Δx abnimmt. Δx spielt dabei gegenüber $2x$ eine um so untergeordnetere Rolle, je näher der Punkt P_1 an P herankommt. Die Lage der Tangente ist nun bei dieser Drehung der Sehne insofern wichtig, als die Sehne sich nicht über die Tangente hinaus drehen kann, da sie in ihrer Lage stets durch zwei Parabelpunkte gegeben ist. Je näher P_1 an P herankommt, um so kleiner wird Δx und um so mehr nähert sich die Sehne in ihrer Lage der Tangente, ohne aber diese Lage je erreichen zu können. Nun ist

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{\Delta y}{\Delta x} = 2x + \Delta x.$$

$2x$ ist eine bestimmte feste Zahl, für $x = 10$ z.B. ist $2x = 20$; Δx durchläuft eine Folge von Werten und wird dabei immer kleiner

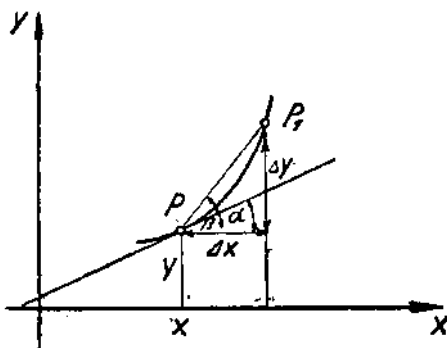


Fig. 29

und kleiner, so daß die Werte $\operatorname{tg} \beta = \frac{\Delta y}{\Delta x}$ sich immer mehr und mehr dem Werte $2x$ nähern. Für alle Werte von $\operatorname{tg} \beta$ stellt nun $\operatorname{tg} \alpha$ einen sogenannten Grenzwert dar, eine Größe, der sich die Zahlen der Zahlenfolge $\operatorname{tg} \beta$ beliebig nähern können, ohne sie zu erreichen. Man deutet diese Zusammenhänge mathematisch durch die Gleichung

$$\operatorname{tg} \alpha = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \operatorname{tg} \beta = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta y}{\Delta x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} (2x + \Delta x)$$

an. Das Symbol $\lim$ (limes = Grenze; lies: limes für Δx nach $\Delta x \rightarrow 0$

Null) deutet an, daß die Zahlenfolge $\operatorname{tg} \beta$ sich dem Werte $\operatorname{tg} \alpha$ nähert, wenn Δx dem Werte Null zustrebt.

Dieser Grenzwert ist aber $2x$. Die Neigung der Tangente an die Parabel in einem Punkt mit der Abszisse x ist gleich der doppelten Abszisse.

Für die Neigung der Tangente $\operatorname{tg} \alpha$ verwendet man auch noch einige andere Symbole. Um anzudeuten, daß die Steigung eine Funktion der Abszisse ist, schreibt man für $\operatorname{tg} \alpha$ auch y' (y Strich) oder $f'(x)$ und nennt diese Funktion die Ableitung von y . Um anzudeuten, daß $\operatorname{tg} \alpha$ durch einen Grenzübergangsprozeß aus dem Differenzenquotienten $\frac{\Delta y}{\Delta x}$ entstanden ist, verwendet man dafür auch die symbolische Bezeichnung $\frac{dy}{dx}$ (gelesen: de y nach de x) und spricht dann vom Differentialquotienten. Es ist also

$$\operatorname{tg} \alpha = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta y}{\Delta x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x} = y' = f'(x) = \frac{dy}{dx}.$$

Wir haben festgestellt, daß die Neigungen der Parabeltangente so groß sind wie die jeweiligen doppelten Abszissen. Diesen Sachverhalt können wir auch durch eine Kurve darstellen, indem wir die Parabel $y = x^2$ und ihre abgeleitete Funktion $y' = \frac{dy}{dx} = 2x$ zeichnen. Fig. 30 zeigt die beiden Kurven.

An der Kurve II lesen wir ab, daß y' für $x = 0$ ebenfalls 0 ist, d. h. also, daß die Parabel an der Stelle $x = 0$ eine Tangente ohne Neigung, also waagrecht liegend, besitzt. Im ersten Quadranten

hat die Parabel positive Steigungen, sie steigt, im zweiten dagegen negative, sie fällt mit wachsendem x .

Nun wollen wir nach dem eben besprochenen Verfahren die Momentangeschwindigkeit eines im luftleeren Raum frei fallenden

Körpers berechnen. Wir hatten uns überlegt, daß sie gegeben ist durch die Steigung der Tangente an die Weg—Zeit-Kurve. Wir verfahren wie oben und erhalten

$$s = \frac{1}{2} g t^2,$$

$$\begin{aligned} s + \Delta s &= \frac{1}{2} g (t + \Delta t)^2 \\ &= \frac{1}{2} g t^2 + g t \cdot \Delta t + \frac{1}{2} g (\Delta t)^2 \end{aligned}$$

Da $s = \frac{1}{2} g t^2$ ist, folgt

$$\Delta s = g t \cdot \Delta t + \frac{1}{2} g (\Delta t)^2$$

und

$$\frac{\Delta s}{\Delta t} = g t + \frac{1}{2} g \cdot \Delta t.$$

Dies ist die Steigung einer Sehne oder, physikalisch gesprochen, die Durchschnittsgeschwindigkeit eines Körpers während des Zeitintervall Δt . Die Neigung der Tangente oder die Momentangeschwindigkeit ist dann v :

$$\begin{aligned} v &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta s}{\Delta t} = \frac{ds}{dt} \\ &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(g t + \frac{1}{2} g \cdot \Delta t \right) = g t. \end{aligned}$$

Die Momentangeschwindigkeit eines im luftleeren Raum frei

fallenden Körpers wächst also proportional der Zeit.

Der Differentialquotient in den Naturwissenschaften. Nichtdifferenzierbarkeit

Den mathematischen Prozeß der Ermittlung der Tangenten-neigung nennt man das Ableiten oder Differenzieren einer Funk-

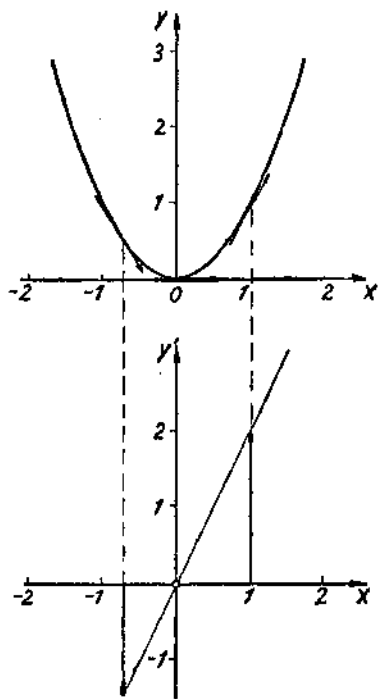


Fig. 30. Die Parabel $y = x^2$ und ihre Ableitung $y' = 2x$

tion. $\frac{ds}{dt}$ heißt der erste Differentialquotient des Weges nach der Zeit. Statt $\frac{ds}{dt}$ kann man auch s' schreiben. Allerdings pflegt man Ableitungen nach der Zeit, und zwar nur diese, statt mit einem Strich mit einem über das Funktionssymbol gesetzten Punkt besonders zu kennzeichnen. Man schreibt also:

$$\frac{ds}{dt} = s'$$

und liest dieses Symbol s-Punkt statt s-Strich

Die Ermittlung eines Differentialquotienten hat für einen Chemiker oder Physiker insofern eine besondere Bedeutung, als er es oft mit abgeleiteten Funktionen zu tun hat. So sind z. B. die Reaktionsgeschwindigkeit, die spezifische Wärme, die Kompressibilität, der Ausdehnungskoeffizient, die Nachgiebigkeit eines Puffersystems usw. solche Differentialquotienten gewisser Funktionen. Aber auch zur Lösung vieler anderen Probleme ist es notwendig, vorgegebene Funktionen differenzieren zu können, mit anderen Worten, die Neigung ihrer Tangenten für jeden Punkt der Kurve festzustellen.

Es ist aber durchaus nicht immer so, daß eine Funktion $y = f(x)$ für jeden beliebigen x-Wert einen Differentialquotienten besitzt, oder anders ausgedrückt, daß sich in jedem Punkte der die Funktion darstellenden Kurve eine Tangente zeichnen läßt.

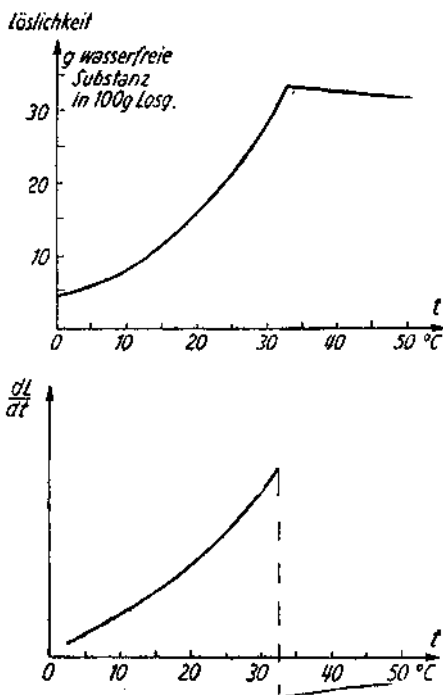


Fig. 31. Die Löslichkeit von Natriumsulfat in Wasser und deren Temperaturkoeffizient als Funktion der Temperatur

Der Begriff der Differenzierbarkeit einer Funktion ist nicht identisch mit dem Begriff der Stetigkeit. Wir wollen aber auf diese Fragen, die mehr rein mathematisches Interesse haben, im Rahmen dieses Buches nicht eingehen.

An einem speziellen Beispiel jedoch, das der physikochemischen Praxis entnommen ist, soll erläutert werden, daß auch stetige Kurven in einzelnen Punkten keine eindeutig liegende Tangente besitzen können. Fig. 31 stellt graphisch die Löslichkeit von Natriumsulfat in Wasser als Funktion der Temperatur dar. Unterhalb von $32,4^{\circ}\text{C}$ nimmt die Löslichkeit mit wachsender Temperatur zu, oberhalb dagegen ab. Bei $32,4^{\circ}\text{C}$ besitzt die Kurve einen Knick.

Bildet man den ersten Differentialquotienten dieser Funktion (Temperaturkoeffizient der Löslichkeit) und trägt diesen in einem Koordinatensystem gegen die Temperatur auf, so erhält man eine unstetige Kurve, die ebenfalls in Fig. 31 dargestellt ist. Bei $t = 32,4^{\circ}\text{C}$ läßt sich also an die Löslichkeitskurve keine Tangente in eindeutiger Lage legen, denn die Kurve besitzt hier eine Spitze. Man erhält für $t = 32,4^{\circ}\text{C}$, je nach der Annäherungsrichtung, zwei verschiedene Grenzwerte für den Differentialquotienten.

Selbstverständlich bedeutet das Auftreten eines Knickes in der Löslichkeitskurve, daß mit dem untersuchten Stoff bei der Temperatur von $32,4^{\circ}\text{C}$ etwas Besonderes geschieht. Hier wandelt sich nämlich das Dekahydrat $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, welches nur unterhalb von $32,4^{\circ}\text{C}$ beständig ist, in das anhydrische Salz Na_2SO_4 um.

8. Einige Differentiationsregeln

Differentiation von $y = x^n$

Es gibt eine Anzahl von Differentiationsregeln, die wir nach und nach kennenlernen werden.

Wir wollen dabei beginnen mit dem Funktionstypus $y = x^n$, wenn n irgendeine beliebige Zahl ist.

Es ist z. B. die Molwärme bei konstantem Volumen C_v eines sogenannten idealen festen Körpers in der Nähe des absoluten Nullpunktes gegeben als Differentialquotient der Temperaturfunktion $U = aT^4$, also

$$C_v = \frac{dU}{dT} = \frac{d(aT^4)}{dT}.$$

Wie differenziert man den Ausdruck aT^a , der dem oben erwähnten Funktionstypus angehört?

Der Differentialquotient $\frac{dy}{dx}$ war definiert als

$$\frac{dy}{dx} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x}.$$

In unserem Falle ist $y = f(x) = x^n$, also

$$\frac{dy}{dx} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{(x + \Delta x)^n - x^n}{\Delta x}.$$

Nach dem binomischen Lehrsatz, der aus der Elementarmathematik für ganze positive Zahlen n bekannt sein dürfte (vgl. S. 194), formen wir $(x + \Delta x)^n$ um und erhalten

$$\frac{dy}{dx} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left[\frac{x^n + \binom{n}{1} x^{n-1} \cdot \Delta x + \binom{n}{2} x^{n-2} (\Delta x)^2 + \dots + \frac{\binom{n}{n-i} x \cdot (\Delta x)^{n-1} + (\Delta x)^n - x^n}{\Delta x} \right].$$

Die Summanden x^n heben sich fort und nach Division durch Δx folgt

$$\frac{dy}{dx} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left[n x^{n-1} + \binom{n}{2} x^{n-2} \cdot \Delta x + \binom{n}{3} x^{n-3} \cdot (\Delta x)^2 + \dots + \binom{n}{n-1} x \cdot (\Delta x)^{n-2} + (\Delta x)^{n-1} \right].$$

Geht man nun zur Grenze über, so verschwinden alle Glieder außer dem ersten und man erhält

$$\frac{dy}{dx} = n x^{n-1},$$

$$\frac{dx^n}{dx} = n x^{n-1}$$

Eine Funktion des Typus $y = x^n$ wird also differenziert, indem man den Exponenten als Faktor vor die um eine Einheit erniedrigte Potenz von x setzt. Dieses Ergebnis stimmt auch mit unserer

Rechnung an der Parabel überein. Wir erhielten da für $y = x^2$

$$\frac{dy}{dx} = 2x^{2-1} = 2x.$$

Die für ganze positive Zahlen n abgeleitete Differentiationsregel gilt auch, wie wir später noch zeigen wollen, für gebrochene oder negative Exponenten.

Ableitung einer Funktion mit konstantem Faktor

Nun könnten wir unsere Aufgabe über die Molwärme schon lösen, wenn $U = aT^4$ nicht noch den konstanten Faktor a enthielte. Dieser verursacht aber beim Differenzieren keine weiteren Schwierigkeiten, wie sich leicht zeigen läßt.

Ist $y = a \cdot f(x)$, wobei $f(x)$ irgendeine Funktion von x ist, so ist

$$\frac{dy}{dx} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{a \cdot f(x + \Delta x) - a \cdot f(x)}{\Delta x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} a \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x}.$$

Da a ein konstanter Faktor ist, bezieht sich der Grenzübergangsprozeß nicht auf ihn, wir können ihn vor das Limeszeichen ziehen und erhalten

$$\frac{dy}{dx} = a \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x} = a \cdot f'(x),$$

$$\boxed{\frac{d[a \cdot f(x)]}{dx} = a \cdot \frac{df(x)}{dx}}$$

Steht also vor einer Funktion ein konstanter Zahlenfaktor, so wird dieser beim Differenzieren einfach vor die differenzierte Funktion gesetzt.

In unserem Beispiel der Molwärme ergibt sich daher

$$U = aT^4, \\ C_p = \frac{dU}{dT} = a \cdot 4 \cdot T^{4-1} = 4a \cdot T^3.$$

Es ergibt sich nach dieser Regel auch z. B. die Geschwindigkeit des frei fallenden Körpers aus $s = \frac{1}{2}gt^2$

$$v = \dot{s} = \frac{ds}{dt} = \frac{1}{2}g \cdot 2t^{2-1} = \frac{1}{2}g \cdot 2t = gt,$$

ganz so, wie wir es durch die spezielle Untersuchung des Grenzüberganges gefunden hatten.

Kehren wir nochmals zu einer rein geometrischen Betrachtung zurück! Die Ableitung oder der Differentialquotient stellte den Verlauf der Tangentenneigung als Funktion der unabhängigen Veränderlichen dar. Für die Kurven

$$y = a \quad \text{und} \quad y = b x$$

sind die Differentialquotienten nach unserer Differentiationsregel leicht zu ermitteln, denn es ist

$$y = a = a \cdot 1 = a \cdot x^0,$$

da jede Zahl hoch Null den Wert Eins hat. Es muß in diesen Fällen also sein

$$\frac{dy}{dx} = a \cdot 0 \cdot x^{0-1} \quad \text{und} \quad \frac{dy}{dx} = b \cdot 1 \cdot x^{1-1} = b \cdot 1 \cdot x^0,$$

$$\frac{dy}{dx} = 0, \quad \frac{dy}{dx} = b,$$

$y = a$ bedeutet eine Parallele zur x -Achse; wir finden nach unserer Differentiationsregel jetzt, daß sie eine Neigung Null besitzt, wie sofort an der graphischen Darstellung (Fig. 13) abzulesen ist.

$y = b x$ war die Gleichung einer geraden Linie durch den Koordinatenursprung; es ergibt sich, daß sie eine konstante Steigung vom Betrage b besitzt, ein Ergebnis, das uns schon bekannt ist.

Differentiation einer Summe von Funktionen

Die Länge l eines bei 0° C gerade 1 m langen Stabes aus Quarzglas ist zwischen 0° und 500° nach Messungen von Scheel von der Temperatur abhängig nach der Gleichung

$$l = 1 + 3,95 \cdot 10^{-7} t + 1,282 \cdot 10^{-9} t^2 - 1,698 \cdot 10^{-12} t^3$$

Unter dem linearen Ausdehnungskoeffizienten α versteht man den Differentialquotienten $\frac{dl}{dt}$. Wir wollen ihn berechnen.

Die Länge l ist als eine Summe von vier Funktionen dargestellt und so müssen wir uns zunächst die Frage vorlegen, wie differenziert man eine Summe von Funktionen. Die Antwort auf diese

Frage ist: eine Summe von Funktionen wird differenziert, indem man jede einzelne Funktion differenziert und die Teil-Differentialquotienten addiert. Das ist leicht gezeigt. Es sei

$$y = f_1(x) + f_2(x),$$

wobei $f_1(x)$ und $f_2(x)$ beliebige Funktionen von x sein mögen. Es ist dann

$$y + \Delta y = f_1(x + \Delta x) + f_2(x + \Delta x),$$

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{f_1(x + \Delta x) + f_2(x + \Delta x) - f_1(x) - f_2(x)}{\Delta x}$$

$$\frac{dy}{dx} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta y}{\Delta x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left[\frac{f_1(x + \Delta x) - f_1(x)}{\Delta x} + \frac{f_2(x + \Delta x) - f_2(x)}{\Delta x} \right]$$

$$= \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f_1(x + \Delta x) - f_1(x)}{\Delta x} + \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f_2(x + \Delta x) - f_2(x)}{\Delta x},$$

$$\frac{dy}{dx} = \frac{df_1(x)}{dx} + \frac{df_2(x)}{dx},$$

$$\boxed{\frac{d[f_1(x) + f_2(x)]}{dx} = \frac{df_1(x)}{dx} + \frac{df_2(x)}{dx}}$$

Der Sinn dieser Gleichung ist folgender. Setzt sich die y -Kurve additiv aus zwei Teilkurven zusammen, so ist die

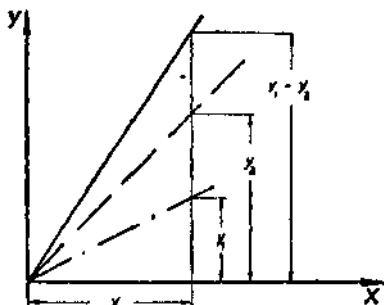


Fig. 32. Steigung der Geraden, die sich additiv aus $y_1 = \frac{1}{2}x$ (---) und $y_2 = x$ (—) zusammensetzt.

Steigung der Summenkurve gleich der Summe der Steigungen der beiden Teilkurven. Sehr anschaulich erkennt man das an dem in Fig. 32 dargestellten Spezialbeispiel der Überlagerung zweier Geraden, die durch den Koordinatenursprung gehen. Die Ordinaten der ausgezogen gezeichneten Summengeraden ergeben sich durch graphische Addition der Teilordinaten.

Im angenommenen Beispiel ist

$$y = y_1 + y_2 = \frac{1}{2}x + x = \left(\frac{1}{2} + 1\right)x,$$

$$\frac{dy}{dx} = \frac{1}{2} + 1 = \frac{3}{2}.$$

Natürlich gilt die Regel für die Differentiation einer Funktionssumme für eine Summe aus beliebig vielen Summanden.

Ist einer der Summanden eine Konstante, so fällt sein Differentialquotient fort, weil die Ableitung einer Konstanten Null ist.

Das ist anschaulich aus Fig. 33 zu ersehen. Ein konstanter Summand verschiebt eine Kurve parallel zu sich selbst und daher ist die Steigung der Kurve $y = a + f(x)$ genau so groß wie die Steigung von $y = f(x)$.

Nach diesen allgemeinen Erörterungen können wir zur Aufgabe über den Ausdehnungskoeffizienten des Quarzglas zurückkehren. Er errechnet sich als

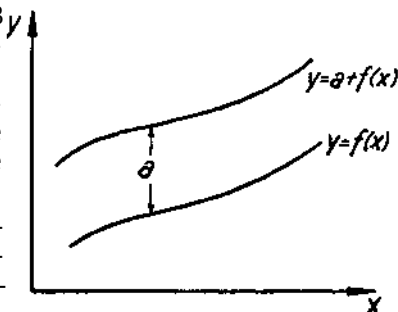


Fig. 33. Gleiche Steigungen bei parallel verschobenen Kurven

$$\alpha = \frac{dl}{dt} = 0 + 3,95 \cdot 10^{-7} + 2 \cdot 1,282 \cdot 10^{-9} t - 3 \cdot 1,698 \cdot 10^{-12} t^2,$$

$$\alpha = 3,95 \cdot 10^{-7} + 2,564 \cdot 10^{-9} t - 5,094 \cdot 10^{-12} t^2.$$

9. Das Differential

Begriffe

Bei der Ableitung des Begriffes des Differentialquotienten als Neigung der Tangente an eine Kurve erhielten wir $\frac{\Delta y}{\Delta x} = \operatorname{tg} \beta$ als Neigung der Sehne und schrieben für die Neigung der Tangente $\operatorname{tg} \alpha$ symbolisch

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{dy}{dx} \equiv \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta y}{\Delta x} \equiv f'(x).$$

$\frac{dy}{dx}$ betrachteten wir als ein unteilbares Symbol, eine andere Schreibweise für $f'(x)$, mit der angedeutet werden sollte, daß der Diffe-

rentialquotient durch einen Grenzübergang aus dem Differenzenquotienten $\frac{\Delta y}{\Delta x}$ entsteht. So scheint es zunächst, daß eine Aufteilung des Differentialquotienten in Einzelgrößen dy und dx , die man Differentiale nennt, nach der Gleichung

$$\frac{dy}{dx} = f'(x),$$

$$dy = f'(x) \cdot dx$$

nur als angenähert richtiger Ansatz anzusehen ist, der um so besser stimmt, je kleiner die Größen dy und dx sind und. der die

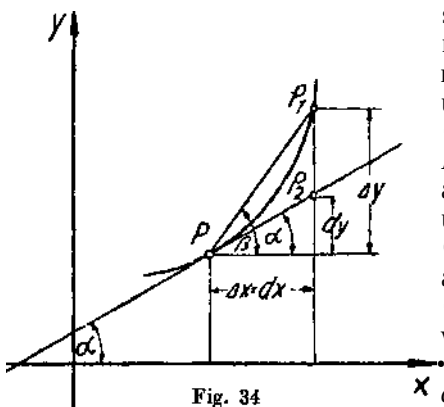


Fig. 34

streng richtige Gleichung erst nach Division durch die eine rechts stehende kleine Größe und einen darauf folgenden Grenzübergang ergibt. Diese Auffassung des Differentials als eine laufende und dabei unendlich klein werdende Größe, man sagt nachlässig abkürzend „unendlich kleine Größe“, ist die in den Naturwissenschaften übliche.

Man kann aber auch dx und dy als endliche Größen auffassen und diese Auffassung

wird am einfachsten durch die Fig. 34 erläutert, dx ist dabei gleichbedeutend mit Δx , dem Abszissenzuwachs beim Übergang vom Punkte P zu einem beliebig weit liegenden Nachbarpunkte P_1 ; Δy ist der gleichzeitige Ordinatenzuwachs der Kurve, während dy den Ordinatenzuwachs der Tangente im Punkte P , der dem Abszissenzuwachs $dx = \Delta x$ entspricht, bedeutet.

So ist danach

$$\Delta y \neq f'(x) \cdot \Delta x,$$

denn es ist ja

$$dy = f'(x) dx = f'(x) \cdot \Delta x$$

und

$$\Delta y > dy$$

(in unserem Beispiel).

Es ist aber immer möglich, den Punkt P_I sonahe an P zu wählen, daß sich Δy und dy nur noch sehr wenig, ja sogar beliebig wenig, voneinander unterscheiden.

Diese Feststellung können wir zu einer Anwendung der Differentialrechnung auf die Frage der Fortpflanzung von experimentellen Fehlern bei der Berechnung von Größen, die aus Versuchen abgeleitet sind, benutzen.

Etwas über Fehlerfortpflanzung

Wir hatten bereits gesehen, daß C_6H_5COOH sich beim Schütteln mit C_6H_6 und H_2O auf beide Phasen so verteilt, daß die Konzentration der Säure im Benzol c_B mit der Konzentration im Wasser c_W bei $10^\circ C$ nach der Gleichung

$$c_B = 70,6 c_W^2$$

zusammenhängt.

Stellen wir c_W durch Titration fest, so können wir c_B ausrechnen. Die Titration möge $0,1$ Mol/Liter (M/l) für c_W ergeben haben, jedoch mit einer Unsicherheit von 1% . Der absolute Fehler von c_W ist also, $\Delta c_W = 0,001$ M/l. Wie wirkt sich dieser experimentelle Fehler bei der Berechnung von c_B aus?

$$\begin{aligned}\Delta c_B &= 70,6 [(c_W + \Delta c_W)^2 - c_W^2] = 70,6 [2 c_W \cdot \Delta c_W + (\Delta c_W)^2] \\ &= 70,6 [2 \cdot 0,1 \cdot 0,001 + 0,001^2] = 70,6 [0,0002 + 0,000001]\end{aligned}$$

$$\Delta c_B = 0,01419 \text{ M/l.}$$

Dies ist der streng berechnete Fehler Δc_B . Rechnen wir statt dessen dc_B aus, so ist

$$\begin{aligned}dc_B &= 70,6 \cdot 2 c_W \cdot dc_W = 70,6 \cdot 2 \cdot c_W \cdot \Delta c_W = 70,6 \cdot 2 \cdot 0,1 \cdot 0,001, \\ dc_B &= 0,01412 \text{ M/l.}\end{aligned}$$

"Wie vorausszusehen war, ergibt sich dc_B kleiner als Δc_B , aber da die Fehler relativ kleine Größen sind, ist der Unterschied von Δc_B und dc_B nur sehr gering, ja er ist vollständig bedeutungslos, denn in unserem Falle war die Messung überhaupt nur bis in die dritte Dezimale sicher, und bis in die dritte Dezimale stimmen die nach beiden Methoden berechneten Fehler mit $0,014$ M/l überein.

Man kann sich also bei der Untersuchung der Fortpflanzung eines Felders in guter Näherung der Differentialrechnung bedienen.

Ist allgemein

$$y = a x^n$$

und wird x mit einem gewissen relativen Fehler $\frac{\Delta x}{x}$ gemessen, so pflanzt sich dieser Fehler bei der Berechnung von y so fort, daß er n -mal größer wird. Denn es ist

$$\frac{dy}{dx} = a n x^{n-1}, \quad dy = a n x^{n-1} dx.$$

$$\frac{dy}{y} = \frac{a n x^{n-1}}{a x^n} dx = \frac{n x^{n-1}}{x^n} dx = n \frac{dx}{x} = n \frac{\Delta x}{x}$$

und damit mit hinreichender Genauigkeit

$$\frac{\Delta y}{y} \approx n \frac{\Delta x}{x}$$

10. Umkehrfunktionen und Umkehrregel

Umkehrfunktion

Die Äquivalentleitfähigkeit Λ der wässrigen Lösung eines Elektrolyten ist eine Funktion der molaren Konzentration c . Im Gebiete sehr hoher Verdünnungen ist bei starken Elektrolyten nach Untersuchungen von Kohlrausch

$$\Lambda = \Lambda_{\infty} - b \sqrt{c}.$$

Λ_{∞} , die sogenannte Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung, und b sind konstante Größen.

Wir wollen diese Funktion graphisch darstellen und außerdem ermitteln, wie stark die Änderung der Äquivalentleitfähigkeit mit der Konzentration ist, also mit anderen Worten, den Differentialquotienten $\frac{d\Lambda}{dc}$ finden. Der allgemeine Typus der angeschriebenen Gleichung ist

$$y = a - b \cdot \sqrt{x}.$$

Die graphische Darstellung dieser Funktion soll nun besprochen werden.

$y = x^2$ wurde graphisch durch die in Fig. 35 gezeichnete Parabel dargestellt. Nach x aufgelöst, lautet diese Gleichung

$$x = \pm \sqrt{y}$$

Diese Schreibweise bedeutet eine Vertauschung der Begriffe: „abhängige“ und „unabhängige“ Variable. Da es üblich ist, die abhängige Veränderliche mit y , die unabhängige hingegen mit x zu bezeichnen, ersetzen wir in der obigen Gleichung den Buchstaben x durch y und umgekehrt, worauf wir

$$y = \pm \sqrt{x}$$

erhalten.

Die Vertauschung der Buchstaben " x und y " entspricht einer Umbenennung der Koordinatenachsen in Fig. 35 (in Klammern hinzugefügt) und man erhält die graphische Darstellung der Funktion $y = \pm \sqrt{x}$, wenn man das neue Koordinatensystem in Fig. 35 so umklappt, daß in üblicher Weise die y -Achse nach oben, die x -Achse nach rechts zeigt. So ergibt sich die in Fig. 35 dargestellte, nach rechts geöffnete Parabel.

Man erhält sie in einfacher Weise aus der Parabel $y = x^2$ durch Spiegelung derselben an der Geraden AB , die unter 45° durch den Koordinatenursprung gezogen ist. Eine Funktion, die aus einer anderen durch Vertauschung der Veränderlichen entsteht, nennt man die Umkehrfunktion (inverse Funktion) der ursprünglichen.

So ist auch z. B. $y = \sqrt[3]{x}$ die Umkehrfunktion von $y = x^3$ und kann bei Kenntnis des Kurvenverlaufs der letzteren Funk-

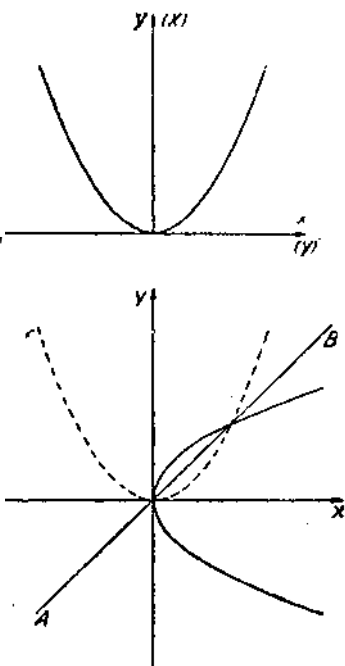


Fig. 35. Spiegelungsregel bei Umkehrfunktionen

tion sofort durch Anwendung der Spiegelungsregel gezeichnet werden.

Die Kurve $y = \pm b \cdot \sqrt{x}$ unterscheidet sich von $y = \pm \sqrt{x}$ nur dadurch, daß jede Ordinate mit dem Faktor b zu multiplizieren ist. Die nach rechts geöffnete Parabel wird breiter oder schmaler, je nachdem b größer oder kleiner als 1 ist.

$y = a - b \sqrt{x}$ bedeutet, daß zu jeder Ordinate der Parabel die konstante Strecke a hinzugezählt werden soll, wodurch die Parabel

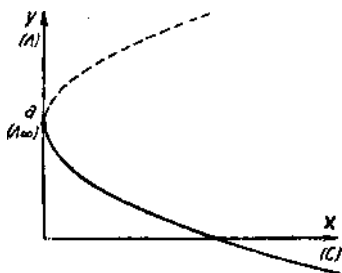


Fig. 36. Graphische Darstellung des Gesetzes von Kohlrausch

um das Stück a nach oben verschoben wird. Das negative Zeichen vor dem Wurzelglied sagt schließlich aus, daß nur der untere, in Fig. 36 ausgezogene gezeichnete, Ast der Parabel betrachtet werden soll.

Durch eine solche Kurve wird auch die Gleichung $A = A_{\infty} - b \cdot \sqrt{c}$ dargestellt. Die Kurve mündet bei A_{∞} in die Ordinatenachse. Allerdings gilt nicht der ganze untere Parabelast — es müßte sonst bei höheren Konzentrationen die Leitfähigkeit

negativ werden, was natürlich unmöglich ist —, sondern nur ein Stück der Kurve in der Nähe der Ordinatenachse hat physikalische Bedeutung.

Umkehrregel

Um den Differentialquotienten der Funktion $y = a - b \cdot \sqrt{x}$ zu ermitteln, erinnern wir uns der Darstellung einer Wurzel als gebrochene Potenz. Danach erhalten wir

$$y = a - b \cdot x^{\frac{1}{2}}.$$

Wir hatten auf S. 44 erwähnt, daß die Differentiationsregel einer Potenzfunktion auch für gebrochene Exponenten gilt. Unter Anwendung dieser Regel erhalten wir

$$\frac{dy}{dx} = 0 - \frac{1}{2} b x^{-\frac{1}{2}} = -\frac{1}{2} b x^{-\frac{1}{2}} = -\frac{1}{2} b \frac{1}{x^{\frac{1}{2}}},$$

(8)

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{b}{2\sqrt{x}}.$$

10. Umkehrfunktionen und Umkehrregel

Wir hatten aber noch nicht bewiesen, daß die benutzte Differentiationsregel auch für gebrochene Exponenten gilt. Daher wollen wir das erhaltene Resultat durch ein anderes Rechenverfahren bestätigen und dabei eine neue Differentiationsregel, die sogenannte *Umkehrregel*, kennenlernen.

Es sei in Fig. 37 wiederum die Parabel $y = x^2$ gezeichnet. In einem Punkte P mit den Koordinaten x und y sei an die Parabel die Tangente gezogen, die mit der positiven Richtung der x -Achse den Winkel α , mit der positiven Richtung der y -Achse den Winkel β bildet. Unter der Ableitung von y nach x versteht man den $\operatorname{tg} \alpha$ und bezeichnet ihn als $\frac{dy}{dx}$. Betrachtet

man nun x als die abhängige, y als die unabhängige Veränderliche, so bedeutet das eine Drehung des Koordinatensystems in die ebenfalls in Fig. 37 dargestellte Lage. Die Tangente PA bildet mit der positiven Richtung der y -Achse den Winkel β und man muß jetzt $\operatorname{tg} \beta$ als $\frac{dx}{dy}$ bezeichnen (beim Differentialquotienten steht ja über dem Bruchstrich das Differential der abhängigen Veränderlichen!). Nun liest man an der Figur im Dreieck AOB ab, daß α und β sich gegenseitig zu 90° ergänzen. Also ist

$$\operatorname{tg} \alpha = \operatorname{tg} (90^\circ - \beta) = \operatorname{ctg} \beta = \frac{1}{\operatorname{tg} \beta}$$

oder

$$\boxed{\frac{dy}{dx} = \frac{1}{\frac{dx}{dy}}}$$

Diese Regel, die in der Bruchschreibweise der Differentialquotienten fast trivial aussieht, nennt man die *Umkehrregel*. Wir wollen sie benutzen, um $y = \sqrt{x}$ zu differenzieren.

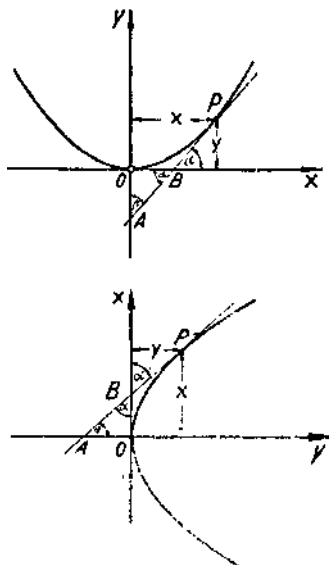


Fig. 37. Erläuterung zur Umkehrregel

Aus $y = \sqrt{x}$
 erhält man $y^2 = x$ oder $x = y^2$

Durch diese Schreibweise haben wir die Bedeutung der Variablen vertauscht. Jetzt differenzieren wir nach y .

$$x = y^2, \\ \frac{dx}{dy} = 2y.$$

Durch Anwendung der Umkehrregel folgt hieraus

$$\frac{dy}{dx} = \frac{1}{\frac{dx}{dy}} = \frac{1}{2y}.$$

Nun ist die gesuchte Ableitung aber noch als Funktion von y geschrieben. Wir ersetzen y durch $\sqrt{x}$ und erhalten das gewünschte Resultat

$$\frac{dy}{dx} = \frac{1}{2\sqrt{x}}.$$

Unter Anwendung der für gebrochene Exponenten noch nicht bewiesenen Differentiationsregel für Potenzfunktionen erhalten wir ebenfalls

$$y = \sqrt{x} = x^{\frac{1}{2}}, \\ \frac{dy}{dx} = \frac{1}{2} x^{-\frac{1}{2}} = \frac{1}{2\sqrt{x}}.$$

Damit ist auch erwiesen, daß unser Differentiationsergebnis in Gl. (8) zu Recht besteht.

Wenden wir es auf unser ursprüngliches Problem, die Änderung der Äquivalentleitfähigkeit bei Änderung der Konzentration an, so erhalten wir

$$\frac{d\Lambda}{dc} = - \frac{b}{2\sqrt{c}}.$$

Die Neigung unserer Leitfähigkeitskurve ist stets negativ, die Kurve fällt dauernd. Sie wird immer steiler, je mehr wir uns der Ordinatenachse nähern, und läuft in diese ($c \rightarrow 0$) senkrecht ein, weil dann $\frac{d\Lambda}{dc}$ über jeden angebbaren Betrag hinauswächst. Man sagt, $\frac{d\Lambda}{dc}$ geht nach Unendlich ($\frac{d\Lambda}{dc} \rightarrow \infty$).

II. Die Funktionen vom Typus $y = \frac{1}{x^n}$

Umgekehrte Proportionalität

Neben der linearen Funktion und ihrem Spezialfall der Proportionalität spielt in Chemie und Physik eine besondere Rolle auch die sogenannte umgekehrte Proportionalität. Diese Funktion ist dadurch gekennzeichnet, daß die eine Veränderliche sich im selben Maße verkleinert, wie die andere vergrößert wird; das Produkt beider behält dabei stets denselben Wert. Ein Beispiel hierfür ist das bekannte Boyle-Mariotte-Gesetz für ideale Gase:

$$p v = p_0 v_0 = k,$$

welches aussagt, daß das Produkt aus dem Druck p und dem Volumen v eines idealen Gases bei gleichbleibender Temperatur konstant gleich k ist. Aus der impliziten Form ergibt sich die explizite als

$$p = \frac{k}{v} = \frac{p_0 v_0}{v}.$$

p_0 und v_0 ist ein irgendwie herausgegriffenes, zueinander gehörendes Wertepaar.

Die umgekehrte Proportionalität trifft man sehr häufig an. Einige weitere Gesetze, die durch den gleichen Funktionstyp beschrieben werden, sind z. B. das in der Photochemie wichtige Gesetz von Bunsen und Roscoe, welches besagt, daß zur Erzielung des gleichen photochemischen Effektes das Produkt aus der Intensität J der wirksamen Strahlung und der Belichtungsdauer t konstant sein muß

$$J \cdot t = \text{const.}$$

Auch das in der Magnetochemie wichtige Gesetz von Curie gehört hierher. Bringt man einen paramagnetischen Stoff, z. B. Sauerstoff, in ein Magnetfeld, so erhält er ein magnetisches Moment. Dasjenige Moment, welches ein Mol des Stoffes, wenn dieser in ein Feld von der Stärke eines Örsted gebracht wird, annimmt, nennt man die Molsuszeptibilität χ_{Mol} . Diese Größe ist nach Curie der absoluten Temperatur T umgekehrt proportional, also

$$\chi_{\text{Mol}} = \frac{C}{T} = \frac{\chi_{\text{Mol}_0} \cdot T_0}{T}.$$

C bedeutet dabei eine Konstante, das unveränderliche Produkt aus x Mol und T .

Wendet man das Massenwirkungsgesetz von Guldberg und Waage auf wässrige Lösungen von Laugen oder Säuren an, so findet man für die Konzentrationen der Wasserstoffionen $[H^+]$ und Hydroxylionen $[OH^-]$ wieder die gleiche mathematische Form. In jeder wässrigen Lösung ist

$$[H^+] \cdot [OH^-] = k_w.$$

k_w bedeutet dabei wiederum eine für gleichbleibende Temperatur konstante Größe. Sie beträgt $10^{-14} \text{ Mol}^2/\text{Liter}^2$ für 25°C .

Wie sieht nun die Kurve aus, die diesen Funktionstypus graphisch darstellt?

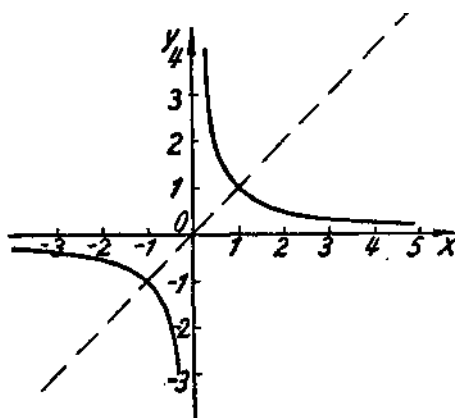
In allgemeiner Form geschrieben, handelt es sich im Prinzip um die Funktion

$$(9) \quad y = \frac{1}{x},$$

wenn wir die Konstante der Einfachheit halber gleich Eins wählen. Sie wird dargestellt durch die in Fig. 38 wiedergegebene gleichseitige

Fig. 38. Gleichseitige Hyperbel, die die Koordinatenachsen zu Asymptoten hat

Hyperbel. Aus der Tatsache, daß in Gl. (9) x und y vertauscht werden können, ohne daß sich der Typus der Gleichung ändert, erkennt man, daß eine Spiegelung der Kurve an der Geraden unter 45° durch den Koordinatenursprung wieder sie selbst ergibt. Die Kurve muß also zu dieser Geraden symmetrisch liegen. Für sehr große x -Werte wird y sehr klein und die Kurve nähert sich asymptotisch der x -Achse. An der Stelle $x = 0$ ist die Kurve unstetig. Sie geht hier, wie man sagt, nach Unendlich ($y \rightarrow \infty$ für $x \rightarrow 0$). Eine solche Stelle nennt man Unendlichkeitsstelle oder Pol. Bei Annäherung an eine solche Stelle wachsen die y -Werte über jeden angebbaren Betrag hinaus.



Wie verläuft die Steigung dieser Kurve?

Zu ihrer Ermittlung wollen wir die Funktion $y = \frac{1}{x}$ differenzieren. Wir tun das nach der Regel über die Differentiation einer Potenzfunktion unter der Voraussetzung, daß sie auch für negative Exponenten gilt, d. e. $y = \frac{1}{x}$ kann auch als $y = x^{-1}$ geschrieben werden. Es ist dann

$$y = x^{-1},$$

$$\frac{dy}{dx} = -1 \cdot x^{-1-1} = -x^{-2} = -\frac{1}{x^2}.$$

Da wir die Regel für negative Exponenten noch nicht bewiesen haben, wollen wir zur Kontrolle des Ergebnisses den Differentialquotienten auch durch Grenzübergang ermitteln. Hierbei finden wir

$$y = \frac{1}{x},$$

$$y + \Delta y = \frac{1}{x + \Delta x},$$

$$\Delta y = \frac{1}{x + \Delta x} - y = \frac{1}{x + \Delta x} - \frac{1}{x}.$$

Wir bringen die beiden Brüche auf den gemeinsamen Nenner

$$\Delta y = \frac{x - x - \Delta x}{(x + \Delta x)x} = -\frac{\Delta x}{(x + \Delta x)x}.$$

Der Differenzenquotient $\frac{\Delta y}{\Delta x} = -\frac{1}{(x + \Delta x)x},$

und durch $\frac{dy}{dx} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta y}{\Delta x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left[-\frac{1}{(x + \Delta x)x} \right] = -\frac{1}{x^2},$

das bereits gefundene Resultat. Wir haben also die Differentiationsregel für $y = x^n$ auch bei negativen Exponenten anwenden dürfen.

Nach diesem Ergebnis muß die Kurve $y = \frac{1}{x}$ stets fallen. Ihre Neigung ist dauernd negativ, da x^2 eine positive Zahl ist. Ein Blick auf die Kurve bestätigt diesen Befund. In der Nähe $x = 0$ ist die Steigung sehr groß und wird immer geringer, je weiter man sich von der y-Achse entfernt.

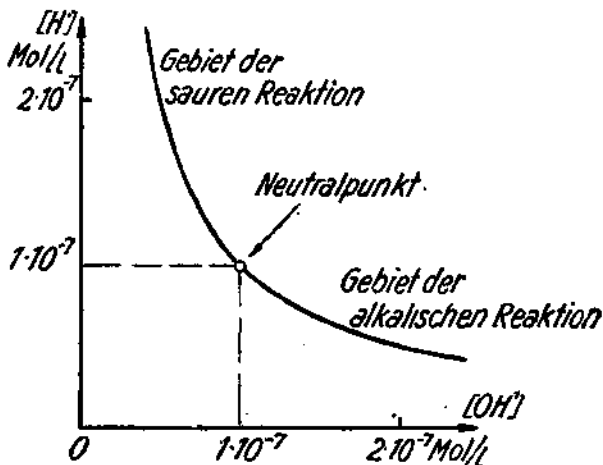


Fig. 39. Gegenseitige Abhängigkeit der H^+ - und OH^- -Ionenkonzentration bei wässrigen Lösungen

Einen physikalischen Sinn besitzt nur der im ersten Quadranten gelegene Zweig der Hyperbel, da es weder negative Volumina noch negative absolute Temperaturen, noch negative Konzentrationen gibt.

Im speziellen Fall des auf wässrige Lösungen angewandten Massenwirkungsgesetzes haben die einzelnen Teile der Hyperbel eine besondere Bedeutung. Die Hyperbel (Fig. 39)

$$[H^+] = \frac{k_w}{[OH^-]}$$

sieht qualitativ genau so aus wie $y = \frac{1}{x}$, und hat der Schnittpunkt der Hyperbel mit der unter 45° verlaufenden Geraden durch den Koordinatenursprung nicht die Koordinaten $x = \sqrt{1} = 1$ und

$y = \sqrt{1} = 1$, sondern $[H'] = [OH'] = \sqrt{k_{H'}}$. Dieser Punkt auf der Hyperbel, bei dem also die Konzentration der H' -Ionen und der OH' -Ionen gleich ist, repräsentiert die Neutralreaktion. Punkte auf dem oberen Halbzweig, für die $[H'] > [OH']$ ist, repräsentieren die sauer reagierenden Lösungen, die Punkte auf dem unteren Halbzweig ($[H'] < [OH']$) die alkalisch reagierenden.

Feststellung des Funktionstypus experimentell ermittelter Funktionen

Von allen möglichen Kurven ist eine besonders ausgezeichnet, es ist die gerade Linie. Sie hat in jedem ihrer Punkte dieselbe Steigung und teilt diese Eigenschaft mit keiner anderen Kurve. Daher ist man auch ohne weiteres in der Lage, auf den ersten Blick, eventuell unter Zuhilfenahme eines Lineales, die Gerade von allen anderen Kurven zu unterscheiden. Hat man bei einem Versuch eine Reihe von Wertepaaren gemessen, so läßt sich durch Einzeichnung der Meßpunkte in ein rechtwinkliges Koordinatensystem sofort entscheiden, ob die gemessene Funktion linear ist oder nicht. Läßt sich durch die gemessenen Punkte aber nur eine gekrümmte Kurve hindurchlegen, so gibt es wohl kaum jemand, der auf den ersten Blick entscheiden könnte, ob das gezeichnete gekrümmte Kurvenstück zu einer Parabel, Hyperbel, Exponentialfunktion oder irgendeiner anderen Funktion gehört. Da es aber von großem Wert ist, zu wissen, mit welcher Art von Funktion man es bei den durchgeführten Versuchen zu tun hatte, ist es notwendig, nach einem Verfahren zu suchen, das eindeutig und bequem den fraglichen Funktionstypus festlegt. Zu diesem Zwecke muß man versuchen, aus den Meßwerten neue Wertepaare so zu errechnen, daß diese als Koordinaten von Punkten einer Geraden erscheinen.

Zwei Beispiele mögen das erläutern.

Druck und Volumen eines idealen Gases sind einander umgekehrt proportional. Nimmt man 100 Liter Stickstoff und untersucht das Volumen bei variiertem Druck, so findet man die in Spalte 1 und 2 der Tabelle 4 wiedergegebenen, von Amagat gemessenen Werte.

Tabelle 4

V Atm.	v Liter	$p v$ Liter $\cdot$ Atm	$\frac{1}{v}$ Liter ⁻¹
1,0	100,0	100,0	0,010
27,3	3,622	98,9	0,276
46,5	2,225	98,8	0,449
62,0	1,590	98,6	0,628
73,0	1,352	98,7	0,739
80,6	1,226	98,8	0,816
91,0	1,088	98,9	0,920
109,2	0,909	99,4	1,101
123,4	0,810	100,0	1,235
168,8	0,608	102,6	1,645
208,6	0,505	105,2	1,980
251,1	0,432	108,2	2,316
290,9	0,386	112,2	2,590

Trägt man diese Werte in einem p v -Koordinatensystem auf, so erhält man die in Fig. 40 dargestellte Kurve. Sie hat das Aussehen einer Hyperbel, ist zumindest von einer Hyperbel nicht auf den ersten Blick zu unterscheiden. Es gilt aber für Stickstoff gar nicht

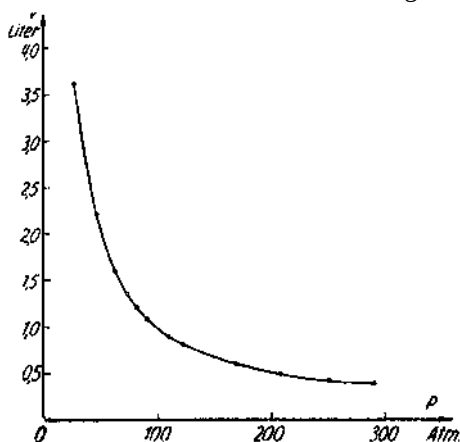


Fig. 40. Abhängigkeit des Volumens vom Druck beim Stickstoff

das ideale Gasgesetz und so ist die dargestellte Kurve auch keine Hyperbel. Dies läßt sich sofort dadurch zeigen, daß man nicht die Werte v , sondern $\frac{1}{v}$ gegen p aufträgt. Wäre die dargestellte Kurve eine Hyperbel, so müßte

$$\begin{aligned}
 p &= \frac{p_0 v_0}{v} = \frac{1 \cdot 100}{v} \\
 &= \frac{100}{v} = 100 \cdot \left(\frac{1}{v}\right)
 \end{aligned}$$

sein, also p direkt proportional dem reziproken Vo-

lumen. $\frac{1}{v}$ gegen p aufgetragen, müßte eine gerade Linie durch den Koordinatenursprung ergeben. Ander Fig. 41 erkennt man, daß dies nicht der Fall ist; die eingezeichnete Kurve weicht deutlich von der durch die beiden äußersten Punkte gelegten Geraden ab.

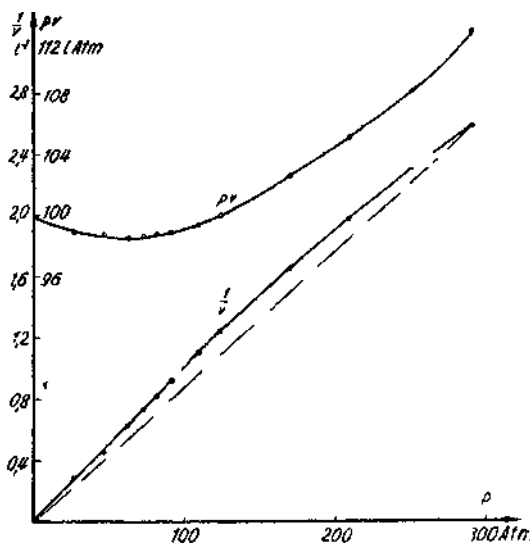


Fig. 41. Beweis für die Tatsache, daß N_2 kein ideales Gas ist

Noch augenscheinlicher wird die Ungültigkeit des Gesetzes $p v = \text{const}$ für Stickstoff, wenn man, was ebenfalls in Fig. 41 geschehen ist, das Produkt aus p und v gegen p aufträgt. Wäre der Zusammenhang zwischen p und v hyperbolisch, so müßte $p v$ stets denselben Wert ergeben, also $p v = f(p)$ durch eine Parallele zur p -Achse darzustellen sein. Man erkennt deutlich, daß die eingezeichnete Kurve keine Parallele zur p -Achse ist.

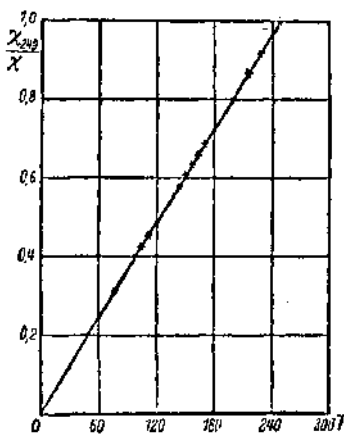
Die paramagnetische Suszeptibilität von O_2 gehorcht in einem weiten Temperaturbereich dem Gesetz von Curie. Es ist also

$$\chi \cdot T = \chi_{249} \cdot 249,$$

wenn χ_{249} die bei $T = 249^\circ \text{ K}$ gemessene Suszeptibilität bedeutet. Trägt man $\frac{\chi_{249}}{\chi}$ gegen T in einem Koordinatensystem auf, so muß sich bei Gültigkeit des Curie-Gesetzes eine Gerade

$$\frac{\chi_{249}}{\chi} = \frac{1}{249} \cdot T$$

ergeben. Fig. 42 zeigt, daß die Werte —, die experimentell ermittelten Daten entnommen sind, tatsächlich auf einer Geraden liegen, wodurch die Gültigkeit des Curie-Gesetzes erwiesen ist.



Die Funktionen $y = \frac{1}{x^n}$ für $n > 1$

Fig. 42. Beweis der Gültigkeit des Gesetzes von Curie bei O_2

Die umgekehrte Proportionalität ist zwar die einfachste Potenzfunktion mit negativem Exponenten, jedoch darf sich die Kenntnis solcher Funktionen beim Naturwissenschaftler nicht allein auf diesen Spezialfall (Exponent = -1) beschränken. Auch höhere als die erste Potenz treten häufig genug bei physikochemischen Problemen auf. So ist z. B. die abstoßende Kraft $K = \frac{e^2}{\epsilon r^2}$, gleiches sinnig geladenen einwertigen Ionen, die die Ladung e tragen und sich in einem Medium mit der Dielektrizitätskonstante ϵ im großen Abstände r voneinander befinden, umgekehrt proportional dem Quadrate dieses Abstandes.

Auch das zwischen zwei Kernen einer Molekel geltende Anziehungs- bzw. Abstoßungspotentialgesetz fällt in diese Funktionsgruppe. Diese Potentiale sind umgekehrt proportional r^p , wobei r den Abstand der Kerne und p eine gewisse Zahl, die gleich oder größer als 1 ist, bedeuten. So hat z. B. bei den Hydriden im Abstoßungspotentialgesetz p den Wert 3 bis 4, bei den Oxyden hingegen 6 bis 9. Bei der letzteren Gruppe von chemischen Ver-

bindungen ist der Exponent, der beim Anziehungsgesetz auftritt, 3 bis 4.

Auch Druck und Volumen eines idealen Gases brauchen nicht immer nach dem Gesetz von Boyle und Mariotte zusammenhängen. Wird eine Gas-kompression oder Dilata-tion nicht isotherm (also bei konstanter Temperatur), sondern adiabatisch (bei vollkommenem Wärme-abschluß) durchgeführt, so gilt für die funktionelle Ab-hängigkeit des Druckes vom Volumen die Adiabatengleichung

$$p v^x = \text{const},$$

oder auch

$$p = \frac{\text{const}}{v^x},$$

wobei x das Verhältnis der Molwärmern $\frac{C_p}{C_v}$ bedeutet.

Die graphische Darstellung dieser Funktionen - klasse findet sich in Fig. 43. Bei den Hyperbeln mit geraden Exponenten liegen die beiden Äste im ersten bzw. zweiten Quadranten, bei denjenigen mit ungeraden Exponenten dagegen im ersten bzw. dritten Quadranten.

Ganz ähnlich, wie es bei den Parabeln (S. 34) war, schmiegen sich auch hier die Kurven mit wachsendem Exponenten einer gewissen Grenzfigur immer besser an.

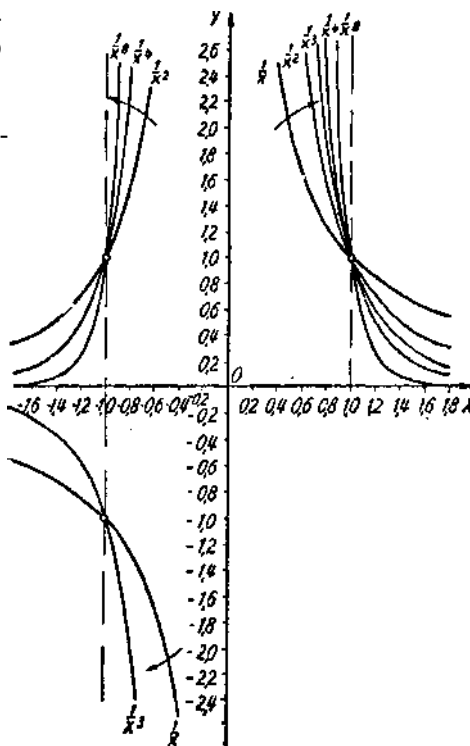


Fig. 43. Graphische Darstellung der Funktionen vom Typus $y = \frac{1}{x^n}$ für $n > 1$

Naturwissenschaftliche Bedeutung besitzen in der Regel nur die Äste im ersten Quadranten.

12. Die Kettenregel

Ableitung **und** Anwendung der Kettenregel

Die organische Chemie kennt eine Reihe von festen Stoffen, wie z. B. Tribiphenylmethyl $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$ oder Di-p-anisylstycks $(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{O}$, die Radikalcharakter besitzen.

Man kann diesen u. A. durch magnetische Messungen feststellen.

Die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität der oben genannten Stoffe folgt einer Gleichung der allgemeinen Form

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta},$$

wobei Θ und C Konstanten sind (Gesetz von Curie und Weiß).

Für das Tribiphenylmethyl lautet die Gleichung z. B.

$$\chi = \frac{C}{T + 18}.$$

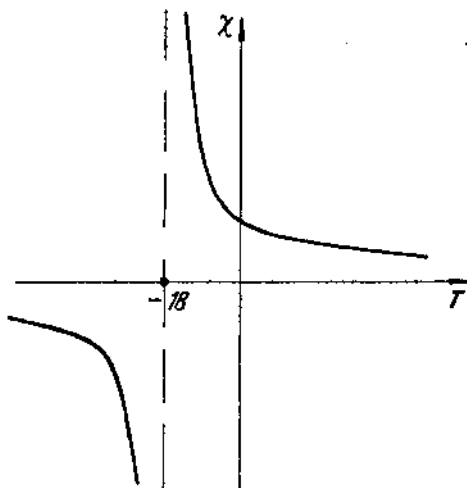


Fig. 44. Graphische Darstellung des Gesetzes von Curie-Weiß

Wie sieht diese Funktion graphisch dargestellt aus ?

Es ist ganz offensichtlich eine gleichseitige Hyperbel, die gegenüber der Hyperbel $\chi = \frac{C}{T}$ um die Strecke $T = 18$ nach links verschoben ist (Fig. 44).

Wir wollen nun den Temperaturkoeffizienten der Suszeptibilität berechnen, d. h. bei dieser Kurve die Steigung ermitteln. Das ist unter Zuhilfenahme der bisher kennengelernten Differenz

tiationsregeln nicht möglich. Wir müssen daher eine neue Regel besprechen, die wohl als wichtigste Differentiationsregel bezeichnet werden kann. Man nennt sie die Kettenregel.

Die Gleichung $\chi = \frac{C}{T+18}$ hätten wir ohne weiteres differenzieren können, wenn der Nenner lediglich die Größe T enthalten hätte; dann wäre $\frac{d\chi}{dT} = -\frac{C}{T^2}$

Da uns das zweite Glied stört, setzen wir

$$T + 18 = z$$

und führen damit unsere Gleichung in die Form

$$\chi = \frac{C}{z}$$

über.

Jetzt können wir einen Differentialquotienten bilden, nämlich

$$(10) \quad \frac{d\chi}{dz} = -\frac{C}{z^2}.$$

Das ist aber nicht der gesuchte Differentialquotient, denn was wir brauchen, ist $\frac{d\chi}{dT}$. Aus unserer Definitionsgleichung

$$z = T + 18$$

können wir aber $\frac{dz}{dT}$ bilden. Es ist, hier besonders einfach,

$$(11) \quad \frac{dz}{dT} = 1.$$

Nun ergibt sich aus Gl. (10) das Differential dz zu

$$dz = -\frac{z^2}{C} d\chi$$

und aus Gl. (11)

$$dz = dT$$

Durch Gleichsetzen der beiden Differentiale erhalten wir

$$-\frac{z^2}{C} d\chi = dT, \quad \frac{d\chi}{dT} = -\frac{C}{z^2} = -\frac{C}{(T+18)^2}.$$

Wegen der Wichtigkeit der Kettenregel wollen wir sie uns in allgemeiner Form jetzt ableiten.

Die Kettenregel wird stets dann angewandt, wenn die abhängige Veränderliche als Funktion einer Funktion von x erscheint, z. B.

$$y = (x + 5)^2 \quad \text{oder} \quad y = \sqrt{x^2 + 10},$$

oder wenn in allgemeiner Form

$$y = f[\varphi(x)]$$

ist. In unseren beiden Beispielen bedeuten

$$\varphi(x) = x + 5 \quad \text{bzw.} \quad \varphi(x) = x^2 + 10$$

und das Symbol $f[]$ bedeutet die Operation des Quadrierens bzw. des Radizierens, $f[] = ()^2$ $f[] = \sqrt{}$

Die Zwischenfunktion $\varphi(x)$ wollen wir im folgenden z nennen. In unserem

$$y = \sqrt{z}, \quad \text{wobei } z = x^2 + 10 \text{ ist.}$$

Die $y = \sqrt{x^2 + 10}$, $y = \sqrt{z}$ und $z = x^2 + 10$

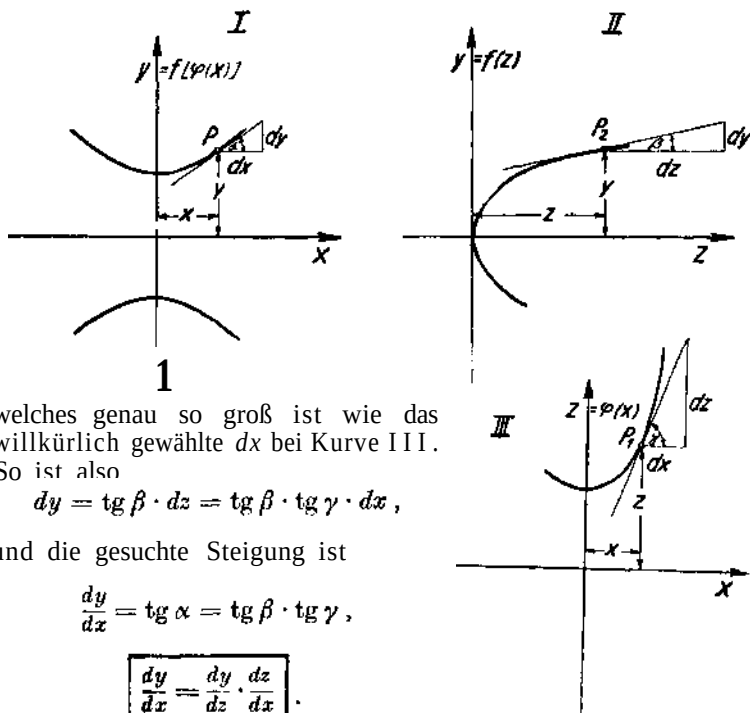
werden durch die in Fig. 45 qualitativ gezeichneten Kurven dargestellt.

Es wird der erste Differentialquotient $\frac{dy}{dx}$ für die Kurve I gesucht, also die Steigung der Kurve in einem Punkt mit den Koordinaten x und y . Sie ist $\text{tg } \alpha = \frac{dy}{dx}$, wobei dx ein willkürlich wählbares Differential ist und dy mit diesem durch die Gleichung $dy = \text{tg } \alpha \cdot dx$ verkoppelt ist. Um zu dem willkürlich gewählten dx das zugehörige dy zu finden, gehen wir von der Kurve III aus. In einem Punkte P_1 mit der Abszisse x und der Ordinate z besitzt die Kurve III eine Steigung $z' = \varphi'(x) = \text{tg } \gamma = \frac{dz}{dx}$. Aus dem willkürlich wählbaren dx und der Steigung $\text{tg } \gamma$ ergibt sich

$$dz = \text{tg } \gamma \cdot dx.$$

Nun gehen wir zur Kurve II über und zeichnen hier in einem Punkte P_2 mit der Abszisse z (es war die Ordinate von P_1 bei

Kurve III) die Tangente, wobei wir dz nicht willkürlich wählen, sondern gerade so groß nehmen, wie es sich an der Kurve III ergibt, also $dz = \operatorname{tg} \gamma \cdot dx$. Zu diesem dz finden wir ein $dy = \operatorname{tg} \beta \cdot dz$. Dieses dy gehört jetzt bei der Kurve I im Punkte P zu einem dx .



welches genau so groß ist wie das willkürlich gewählte dx bei Kurve III. So ist also

$$dy = \operatorname{tg} \beta \cdot dz = \operatorname{tg} \beta \cdot \operatorname{tg} \gamma \cdot dx,$$

und die gesuchte Steigung ist

$$\frac{dy}{dx} = \operatorname{tg} \alpha = \operatorname{tg} \beta \cdot \operatorname{tg} \gamma,$$

$$\boxed{\frac{dy}{dx} = \frac{dy}{dz} \cdot \frac{dz}{dx}}.$$

Fig. 45. Figur zur Ableitung der Kettenregel

In Worten ist der Inhalt der Kettenregel folgender:

Um die Ableitung der Funktion einer Funktion zu erhalten, differenziert man zunächst nach der Zwischenveränderlichen z , $\left(\frac{dy}{dz}\right)$, bildet dann die Ableitung der Zwischenveränderlichen nach x $\left(\frac{dz}{dx}\right)$, und multipliziert beide Ableitungen miteinander.

Es sei z. B.

$$(12) \quad y = (x^2 + 2)^2.$$

Wir setzen

$$z = x^2 + 2$$

und erhalten zwei Gleichungen:

$$y = z^2 \quad \text{und} \quad z = x^2 + 2.$$

Dann ist

$$\frac{dy}{dz} = 2z \quad \text{und} \quad \frac{dz}{dx} = 2x,$$

also

$$\frac{dy}{dx} = \frac{dy}{dz} \cdot \frac{dz}{dx} = 2z \cdot 2x = 4xz = 4x(x^2 + 2) = 4x^3 + 8x.$$

Dasselbe Resultat müssen wir natürlich in diesem einfachen Falle auch erhalten, wenn wir in der Ausgangsgleichung (12) ausquadrieren und dann differenzieren.

$$y = (x^2 + 2)^2 = x^4 + 4x^2 + 4,$$

$$\frac{dy}{dx} = 4x^3 + 8x.$$

Wir wollen die Anwendung der Kettenregel noch an einem weiteren, der chemischen Praxis entnommenen Beispiel üben.

Bei der Oxydation von Stickoxyd, $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$, sei x die zur Zeit t für die Oxydation verbrauchte molare Sauerstoffmenge, a die molare Anfangsmenge des Sauerstoffs und $2a$ diejenige des Stickoxyds. Ist schließlich v das Reaktionsvolumen und k eine Reaktionskonstante, so gilt für die als Funktion der Zeit verbrauchte Sauerstoffmenge die Gleichung

$$x = a - \frac{1}{\sqrt{\frac{2kt}{v^2} + \frac{1}{a^2}}}$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit RG. ergibt sich aus dieser Gleichung durch Differentiation nach t . Wir setzen $\frac{2kt}{v^2} + \frac{1}{a^2} = z$ und erhalten

$$x = a - \frac{1}{\sqrt{z}} = a - z^{-\frac{1}{2}}, \quad z = \frac{2kt}{v^2} + \frac{1}{a^2},$$

$$\frac{dx}{dt} = 0 + \frac{1}{2} z^{-\frac{3}{2}}, \quad \frac{dz}{dt} = \frac{2k}{v^2} + 0.$$

Damit wird
$$\frac{dx}{dt} = \frac{dx}{dz} \cdot \frac{dz}{dt} = \frac{1}{2} z^{-\frac{1}{2}} \cdot \frac{2k}{v^2} = \frac{k}{v^2 z^{\frac{3}{2}}} = \frac{k}{v^2 \sqrt{z^3}},$$

$$\text{R.G.} \equiv \frac{dx}{dt} \equiv \dot{x} = \frac{k}{v^2 \sqrt{\left(\frac{2kt}{v^2} + \frac{1}{a^2}\right)^3}},$$

Die zu differenzierende Funktion kann natürlich in noch komplizierterer Weise gegeben sein, also z. B. als

$$y = f\{F[\varphi(\psi(x))]\}$$

Nennen wir

$$\psi(x) = z, \quad \varphi(z) = u, \quad F(u) = v \quad \text{und} \quad f(v) = w,$$

so ist

$$\frac{dy}{dx} = \frac{dy}{dw} \cdot \frac{dw}{dv} \cdot \frac{dv}{du} \cdot \frac{du}{dz} \cdot \frac{dz}{dx}.$$

Implizite Differentiation

Eine besondere Anwendung der Kettenregel ist das sogenannte implizite Differenzieren. Wir haben bereits auf S. 19 gesehen, daß es implizite Funktionen gibt, die nur schwer oder gar nicht explizit darzustellen sind. Wie findet man in einem solchen Falle den Differentialquotienten?

Die Gleichung eines Kreises, mit dem Radius r um den Koordinatenursprung als Zentrum, hat die implizite Form

$$(13) \quad y^2 + x^2 = r^2 \quad \text{oder} \quad y^2 + x^2 - r^2 = 0.$$

Nach y aufgelöst, lautet die Funktion

$$y = \sqrt{r^2 - x^2}.$$

Hieraus ergibt sich unter Benutzung der Kettenregel

$$\frac{dy}{dx} = \frac{1 \cdot (-2x)}{2\sqrt{r^2 - x^2}} = -\frac{x}{\sqrt{r^2 - x^2}}.$$

Zu diesem Resultat kann man auch direkt gelangen, ohne y erst explizit darstellen zu müssen. Wir denken uns lediglich y durch x ausgedrückt und in GL (13) eingesetzt. Der nun nur in x geschrieben gedachte Ausdruck wird nach x differenziert, y^2 muß dann nach der Kettenregel zunächst nach y differenziert werden,

was $2y$ ergibt, und dann muß y nach x differenziert werden, was $\frac{dy}{dx}$ ergibt. So erhält man als Ergebnis der Differentiation:

$$2y \cdot \frac{dy}{dx} + 2x - 0 = 0.$$

Nach $\frac{dy}{dx}$ aufgelöst, folgt

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{2x}{2y} = -\frac{x}{y}$$

oder durch Einsetzen von y

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{x}{\sqrt{r^2 - x^2}},$$

entsprechend dem oben erhaltenen Ergebnis.

Ein weiteres Beispiel für das implizite Differenzieren ist die Bildung des Differentialquotienten $\frac{dV}{dp}$ für ein reales van der Waalssches Gas. Die Zustandsgleichung für CO_2 (vgl. S. 19) lautet für eine Temperatur von 0°C :

$$(14) \quad \left(p + \frac{3,609}{V^2}\right)(V - 0,04275) = 22,4.$$

Um $\frac{dV}{dp}$ nach dem üblichen Differentiationsverfahren zu erhalten, müßten wir die Gleichung nach V auflösen, was aber, wie schon erwähnt, in geschlossener Form nur sehr umständlich geschehen kann. Daher denken wir uns nur V durch p ausgedrückt und differenzieren implizit.

Zunächst formen wir die Gl. (14) etwas um:

$$p + \frac{3,609}{V^2} = \frac{22,4}{V - 0,04275},$$

$$p + 3,609 \cdot V^{-2} = 22,4 (V - 0,04275)^{-1}.$$

Jede Seite der Gleichung wird für sich differenziert und man erhält bei der Differentiation nach p

$$1 = 3,609 \cdot 2 \cdot V^{-3} \frac{dV}{dp} = -22,4 (V - 0,04275)^{-2} \frac{dV}{dp}.$$

Durch Ausklammern von $\frac{dV}{dp}$ folgt

$$\frac{dV}{dp} \left[3,609 \cdot \frac{2}{V^3} - \frac{22,4}{(V - 0,04275)^2} \right] = 1$$

und damit

$$\frac{dV}{dp} = \frac{1}{\frac{7,218}{V^3} - \frac{22,4}{(V - 0,04275)^2}}.$$

Dasselbe Resultat würden wir erhalten, wenn wir $\frac{dp}{dV}$ bilden und daraus nach der Umkehrregel $\frac{dV}{dp}$ als $\frac{1}{\frac{dp}{dV}}$ berechnen würden.

13. Extremwert- und Wendepunktsbestimmung

Maxima, Minima, Wendepunkte

Sehr viele Funktionen zeigen, wenn sie graphisch dargestellt werden, einen Verlauf, wie er qualitativ in Fig. 46 dargestellt ist.

In einigen Punkten besitzt die Kurve Ordinatenwerte, die größer bzw. kleiner als alle Nachbarwerte sind. Man nennt solche Funk-

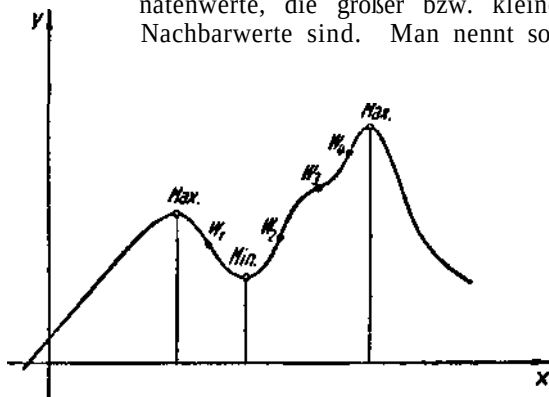


Fig. 46. Graphische Darstellung einer Funktion mit Extremwerten

tionwerte Extremwerte der Funktion und unterscheidet hierbei Maxima (Max.) und Minima (Min.). Drei solche Extremwerte weist die gezeichnete Kurve auf. Auf ihr sind aber noch vier

andere Punkte mit den Buchstaben W_1 bis W_4 markiert. Man nennt diese Punkte die Wendepunkte, weil sich in ihnen der Krümmungssinn der Kurve ändert (die Kurve wendet sich). So besitzt z. B. die Kurve in der Gegend des ersten Maximums von der x -Achse aus betrachtet, eine konkave Krümmung, in der Gegend des Minimums dagegen eine konvexe. Im Wendepunkt ändert sich der Krümmungssinn von konkav nach konvex, so daß im Wendepunkt selbst die Kurve gar keine Krümmung besitzt.

Die Kenntnis der Lage der Extremwerte und Wendepunkte bei einer Kurve ist von großer Bedeutung. Zunächst einmal gehört zu der Diskussion einer Kurve neben der Angabe von Symmetrieeigenschaften, der Lage der Nullstellen und Pole sowie etwaiger Asymptoten auch die Angabe der Lage der Extremwerte und Wendepunkte. Mit diesen Angaben kann man sich schon einen guten qualitativen Überblick über den Verlauf der die Funktion darstellenden Kurve verschaffen. Wenn man z. B. weiß, daß eine Funktion bei $x = -1$ eine Nullstelle, bei $x = 2$ und $x = 8$ Maxima, bei $x = 4$ ein Minimum und bei $x = 3$, $x = b$, $x = 6$ und $x = 7,5$ Wendepunkte besitzt und die positive x -Halbachse zur Asymptote hat, dann kann die Kurve qualitativ nicht wesentlich anders verlaufen als die in Fig. 46 dargestellte.

Aber nicht lediglich rein mathematisches Interesse besitzt die Frage nach der Methode der Ermittlung von Extremwerten und Wendepunkten einer Kurve. Auch für die chemisch-physikalische Praxis ist sie von Bedeutung. Drei Beispiele sollen das qualitativ erläutern.

1. Die elektrolytische spezifische Leitfähigkeit der Schwefelsäure ist abhängig von der Verdünnung. Trägt man die spezifische Leitfähigkeit x als Funktion der Normalität der Säure auf, so erhält man die in Fig. 47 dargestellte Kurve. Man kann die Leitfähigkeit dazu benutzen, um laufend die Konzentration der Säure festzustellen und zu registrieren, denn zu jedem gemessenen x_0 -Wert gehört ein bestimmter Wert n_0 . (Wegen der Form der Kurve ist die Aussage über die Konzentration eigentlich zweideutig, denn auch Schwefelsäure der Normalität n_1 besitzt ebenfalls die Leitfähigkeit x_0 . Man weiß aber im praktischen Fall, ob man es mit verdünnter oder hochkonzentrierter Säure zu tun hat und kann einen der beiden Werte ausschließen.) Die Messung von x ist mit

einem gewissen Fehler Δx verbunden, daher wird auch n nur mit einem Fehler Δn ermittelt. Dieser Fehler hält sich so lange in mäßigen Grenzen, als man nicht in der Nähe des Maximums mißt. Hier verursacht jedoch wegen des flachen Kurvenverlaufes ein

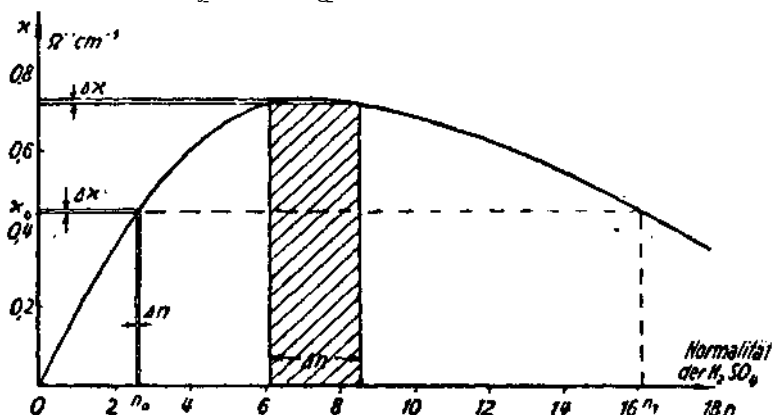


Fig. 47. Spezifische Leitfähigkeit von Schwefelsäure verschiedener Normalität

kleiner x -Fehler eine große Unsicherheit bei n , wie man es aus der Zeichnung leicht ersieht. Man muß daher bei den Messungen die Nähe des Kurvenmaximums meiden, und um das tun zu können, muß man die Möglichkeit besitzen; seine Lage festzustellen.

2. Die Messung der Leitfähigkeit verdünnter Schwefelsäure kann mit der sogenannten Wheatstoneschen Brücke geschehen (Fig. 48). Ist die Brücke abgeglichen, dann ist der gesuchte Widerstand

$$W = R \frac{a}{l-a}$$

und die gesuchte Leitfähigkeit ist

$$\kappa = \frac{C l - a}{R a},$$

wenn C die Widerstandskapazität des Gefäßes ist, in dem die untersuchte Säure sich befindet. Die Ermittlung des Widerstandes W

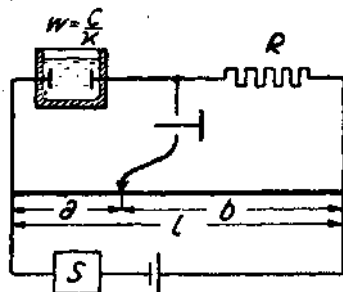


Fig. 48.

Wheatstonesche Brücke

(und damit auch die von x) ist mit einem Fehler behaftet, do **man** die Strecke a nur mit einer bestimmten Genauigkeit ablesen kann.

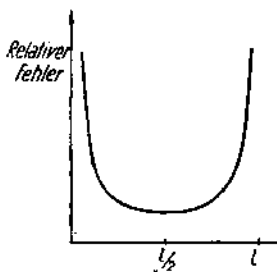


Fig. 49. Relativer Fehler bei Messungen mit der Wheatstoneschen Brücke in Abhängigkeit von der Stellung des Schleifkontaktes

Ein gleichbleibender Ablesefehler von a wirkt sich aber auf das Meßresultat ganz verschieden aus, je nachdem, wo der Schleifkontakt bei abgeglicherer Brücke steht. So läßt es sich zeigen, daß der durch die Ableseungenauigkeit entstehende relative Fehler sich bei W so auswirkt, wie es Fig. 49 schematisch angibt.

Bei $a = \frac{l}{2}$ besitzt die Fehlerkurve ein Minimum und bei einer solchen Stellung des Schleifkontaktes ist die Messung am genauesten. Hier ist also die Kenntnis der Lage des Minimums der Fehlerkurve von großer Bedeutung.

3. Auch die Ermittlung von Wendepunkten hat praktischen Wert, so z. B. bei der potentiometrischen Analyse.

Bei der argentometrischen Bestimmung von Jodid wird eine Meßkette im Prinzip so aufgebaut, wie es Fig. 50 zeigt. In die

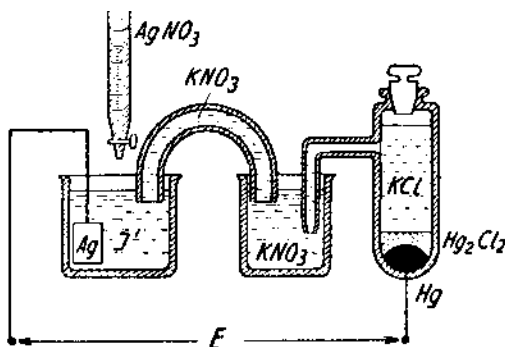


Fig. 50. Potentiometrische Bestimmung von Jodid

auf ihren J⁻-Gehalt zu untersuchende Lösung taucht eine Silber-elektrode, wodurch ein Halbelement entsteht. Dieses Halbelement ist durch einen elektrolytischen KNO₃-Stromschlüssel mit einer

Vergleichselektrode, etwa einer $\frac{n}{10}$ -Kalomelektrode verbunden. Die Kette weist eine gewisse elektromotorische Kraft E auf, die z. B. durch Kompensation oder mit einem Röhrenvoltmeter gemessen werden kann. Gibt man nun portionsweise in das Meßgefäß aus der Bürette AgNO_3 -Lösung, so fällt festes AgJ aus und gleichzeitig ändert sich die EMK. der Kette so, wie es in Fig. 51 dargestellt ist.

Zunächst ändert sich E nur wenig, dann in der Gegend des Äquivalenzpunktes sehr stark, um schließlich wieder einem konstanten Wert zuzustreben. Dem Wendepunkt dieser Kurve kommt insofern eine besondere Bedeutung zu, als er die quantitative Fällung des AgJ anzeigt. Die Abszisse des Wendepunktes zeigt die der zu titrierenden Jodidmenge äquivalente AgNO_3 -Menge an.

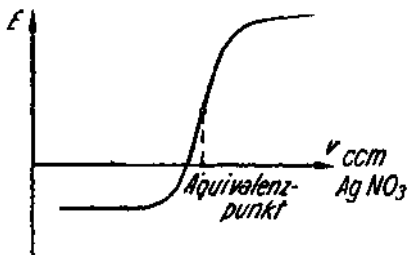


Fig. 51. Verlauf der EMK. während einer potentiometrischen Titration

Ermittlung von Extremwerten

Nach dem vorhergehend Gesagten ist es von Bedeutung, die Lage der Extremwerte und Wendepunkte einer Funktion bestimmen zu können, und wir wollen uns jetzt mit den mathematischen Grundlagen dieser Ermittlung befassen.

In Fig. 52 ist eine willkürlich angenommene Funktion qualitativ dargestellt. Sie besitzt zwei Maxima (Max_1 und Max_2), ein Minimum (Min), vier Wendepunkte (W_1 , W_2 , W_3 und W_4) und schließlich zwei Wendepunkte mit horizontaler Tangente (W_{h_1} und W_{h_2}). Verfolgt man nun längs der Kurve die Neigung der Tangente, was man so tun kann, daß man mit einem tangential angelegten Lineal an der Kurve entlangfährt, so findet man leicht, daß die Extremwerte dadurch ausgezeichnet sind, daß die Tangenten in ihnen parallel zur x-Achse liegen, also die Neigung der Kurve im Maximum oder Minimum gleich Null ist. Da die Neigung der Kurve in jedem Punkte durch die erste Ableitung der Funktion

(y' oder $\frac{dy}{dx}$) gegeben ist, braucht man zur Ermittlung der Lage der Extremwerte nur diejenigen Werte x zu finden, für die $\frac{dy}{dx}$ den Wert Null annimmt.

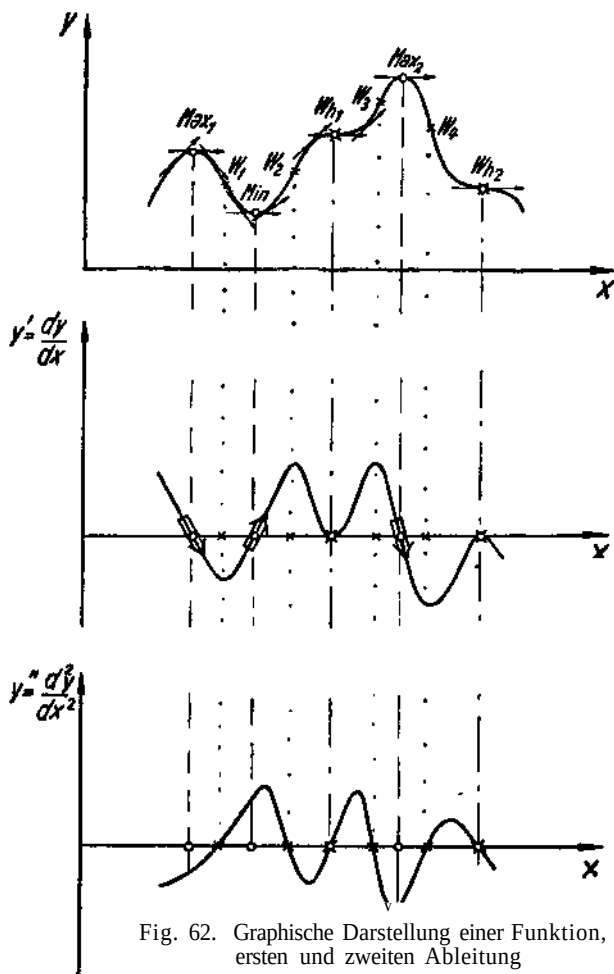


Fig. 62. Graphische Darstellung einer Funktion, sowie ihrer ersten und zweiten Ableitung

Die Funktion $y = 2x^3 - 9x^2 + 12x - 3$

wird graphisch durch die in Fig. 53 gezeichnete Kurve dargestellt. Sie besitzt ein Maximum und ein Minimum, deren Lage wir jetzt ermitteln wollen. Es ist $\frac{dy}{dx} = 6x^2 - 18x + 12$

Die erste Ableitung hat ihre Nullstellen bei denjenigen x-Werten, die sich aus der Bestimmungsgleichung

$$y' = 6x^2 - 18x + 12 = 0$$

errechnen. Wir lösen diese quadratische Gleichung auf und erhalten

$$x^2 - 3x + 2 = 0,$$

$$x = \frac{3}{2} \pm \sqrt{\frac{9}{4} - 2},$$

$$x = \frac{3}{2} \pm \frac{1}{2},$$

$$x_1 = 1, \quad x_2 = 2.$$

Für $x = 1$ und $x = 2$ ist also $y' = 0$ und damit haben wir gleichzeitig fest-

gestellt, daß bei diesen Abszissenwerten unsere ursprüngliche Funktion $y = 2x^3 - 9x^2 + 12x - 3$ ihre Extremwerte besitzt, wohlgedenkt, ohne zunächst entscheiden zu können, ob z. B. bei $x = 1$ ein Maximum oder ein Minimum vorliegt. Die Bedingung $\frac{dy}{dx} = 0$ bedeutet ja lediglich, daß die Kurve an der betreffenden Stelle eine waagerechte Tangente besitzt. Dies ist aber sowohl beim Maximum (Max) als auch beim Minimum (Min), ja auch bei einem Wendepunkt mit horizontaler Tangente (W_h) der Fall. Wie läßt es sich entscheiden, um welchen der drei Fälle es sich handelt?

Betrachten wir hierzu nochmals die Fig. 52 und untersuchen speziell die Lage der Tangenten in der Nähe des Maximums Max_1 ! Links von diesem Maximum bildet die Tangente mit der posi-

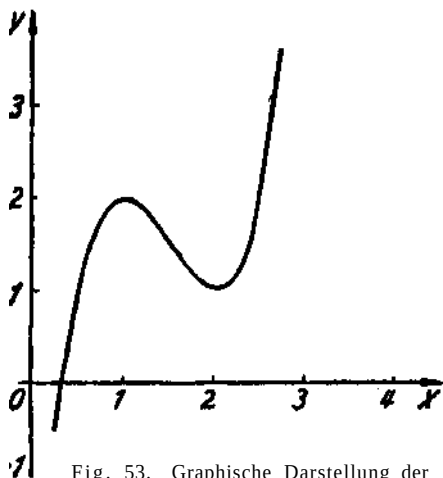


Fig. 53. Graphische Darstellung der Funktion
 $y = 2x^3 - 9x^2 + 12x - 3$

tiven Richtung der x -Achse einen spitzen Winkel, dessen Tangens positiv ist, rechts vom Maximum einen stumpfen Winkel, dessen Tangens negativ ist. Infolgedessen schneidet die Kurve, die die erste Ableitung darstellt, die x -Achse bei der Abszisse des Maximums in der Richtung von oben nach unten, wie es der Pfeil bei der y' -Kurve andeutet. Bei der Abszisse des Maximums der ursprünglichen Kurve hat also y' den Wert Null, wobei hier die y' -Kurve fallend ist.

Anders ist es in der Nähe eines Minimums. Hier bildet, wie man ebenfalls der Fig. 52 entnimmt, die Tangente links vom Minimum einen stumpfen Winkel (mit negativem tg), rechts vom Minimum einen spitzen Winkel (mit positivem tg) mit der positiven Richtung der x -Achse. Die Ableitungskurve schneidet also die x -Achse bei der Abszisse des Minimums jetzt von unten her, also steigend. Um die beiden Fälle, Passieren der x -Achse von oben her einerseits und von unten her andererseits unterscheiden zu können, muß man den Verlauf der Neigung der Ableitungskurve untersuchen. Die Neigung der Ableitungskurve hat bei der Abszisse des Maximums offensichtlich einen negativen, bei der Abszisse des Minimums dagegen einen positiven Wert.

Die zweite Ableitung

Differenziert man die Ableitungsfunktion, so erhält man die sogenannte zweite Ableitung y'' (lies: y zwei Strich) oder den zweiten Differentialquotienten $\frac{d^2y}{dx^2}$ (lies: d zwei y nach dx Quadrat) der ursprünglichen Funktion. Sie stellt den Verlauf der Neigung der ersten Ableitung als Funktion von x dar und sagt gleichzeitig qualitativ etwas über die Krümmung der ursprünglichen Kurve aus. Dort, wo die erste Ableitung durch eine fallende Kurve dargestellt wird, muß die zweite Ableitung negative Werte besitzen; wo die erste Ableitung steigt, muß die zweite Ableitung positiv sein. Dies gibt uns die Möglichkeit der Entscheidung darüber, ob bei einem bestimmten Abszissenwert, bei dem $y' = 0$ ist, die Kurve $y = f(x)$ ein Maximum oder ein Minimum hat.

Bei unserem Zahlenbeispiel fanden wir, daß bei $x = 1$ und $x = 2$ Extremwerte liegen. Wir bilden nun durch Differentiation

der ersten Ableitung die zweite und erhalten

$$y' = \frac{dy}{dx} = 6x^2 - 18x + 12,$$

$$y'' = \frac{d^2y}{dx^2} = 12x - 18.$$

An der Stelle $x = 1$ hat y'' den Wert

$$y''_{x=1} = 12 \cdot 1 - 18 = -6.$$

Der negative Wert bedeutet, daß die erste Ableitung bei $x = 1$ die x-Achse fallend schneidet und daß die ursprüngliche Kurve hier ein Maximum besitzt.

Ist hingegen $x = 2$, so ist

$$y''_{x=2} = 12 \cdot 2 - 18 = +6.$$

Der positive Wert deutet ein Minimum der ursprünglichen Kurve an.

Ermittlung von Wendepunkten. Dritte Ableitung

Wie findet man nun einen Wendepunkt?

Betrachten wir zu diesem Zweck die Lage der Tangenten in der Nähe des zweiten Wendepunktes W_2 bei der Kurve in Fig. 52. Die Tangenten bilden sowohl links wie rechts von W_2 einen spitzen Winkel mit der positiven Richtung der x-Achse, der Tangens dieses Winkels und damit $\frac{dy}{dx}$ ist in der Umgebung von W_2 dauernd positiv. Die Steigungen sind aber, obgleich ständig positiv, zunächst, hinter dem Minimum, nur gering; dann werden die Tangenten immer steiler, um ihre größte Steilheit am Wendepunkt zu erreichen und dann wieder flacher und flacher zu verlaufen. Im Wendepunkt besitzt also die Kurve die steilste Tangente bezüglich der Nachbarpunkte, also muß bei der Abszisse des Wendepunktes die erste Ableitung einen Extremwert besitzen: bei der Abszisse von W_2 ist es ein Maximum, bei der Abszisse von W_1 ein Minimum. Ein Extremwert bei der ersten Ableitung wird aber dadurch angezeigt, daß die zweite Ableitung bei demselben Abszissenwert den Wert Null hat. Wir wollen das an unserem Zahlenbeispiel zeigen.

Es ist

$$y'' = 12x - 18.$$

Die zweite Ableitung verschwindet, wenn

$$y'' = 12x - 18 = 0$$

ist, also für -

$$x = \frac{18}{12} = 1,5.$$

Dies ist die Abszisse des Wendepunktes, der natürlich, so wie es auch sein muß, zwischen dem Maximum bei $x = 1$ und dem Minimum bei $x = 2$ liegt.

Nach dem oben Gesagten ist es auch leicht zu überlegen, wie man einen Wendepunkt mit horizontaler Tangente von den anderen Wendepunkten unterscheiden kann. Weil die Kurve in diesem Punkte eine waagerechte Tangente besitzt, muß $y' = 0$ sein, da es sich aber auch um einen Wendepunkt handelt, muß y' gleichzeitig einen Extremwert besitzen und damit $y'' = 0$ sein.

Wir können sogar durch eine besondere Untersuchung feststellen, um welchen der beiden möglichen, in Fig. 54 dargestellten Fälle es sich handelt.

Im Falle I besitzt die erste Ableitung bei der Abszisse von W_h ein Minimum und daher passiert die zweite Ableitung die X-Achse steigend. Die Ableitung der zweiten Ableitung, das ist die dritte Ableitung der ursprünglichen Funktion y''' (lies: y drei Strich) oder $\frac{d^3y}{dx^3}$ (lies: d

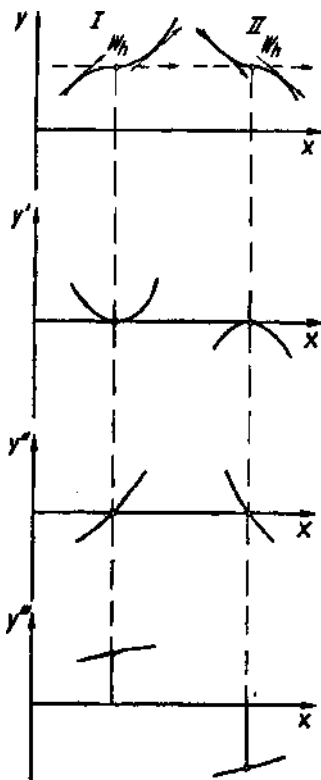


Fig. 64. Untersuchung der beiden verschiedenen Fälle von Wendepunkten mit horizontaler Tangente

drei y nach dx hoch drei) muß also hier einen positiven Wert besitzen. Umgekehrt ist es beim Fall II.

Die Funktion

$$y = x^3 - 3x^2 + 3x,$$

die in Fig. 55 dargestellt ist, besitzt einen Wendepunkt mit horizontaler Tangente.

Es ist

$$y = x^3 - 3x^2 + 3x,$$

$$\frac{dy}{dx} = 3x^2 - 6x + 3,$$

$$\frac{d^2y}{dx^2} = 6x - 6,$$

$$\frac{d^3y}{dx^3} = 6.$$

Wir setzen

$$\frac{dy}{dx} = 0,$$

$$3x^2 - 6x + 3 = 0,$$

$$x^2 - 2x + 1 = 0,$$

$$x = 1 \pm \sqrt{1-1} = 1.$$

Die zweite Ableitung gleich Null gesetzt, ergibt

$$6x - 6 = 0,$$

$$x = 1.$$

Wegen Übereinstimmung der beiden Ergebnisse kann es sich nicht um einen Extremwert bei $x = 1$ handeln, sondern nur um einen Wendepunkt mit waagerechter Tangente. Da y''' positiv ist (für jeden Wert von x), handelt es sich also um den in Fig. 54 dargestellten Fall I.

Zusammenfassend stellen wir nachstehendes Schema auf.

$y = f(x)$ besitzt	wenn	$\frac{dy}{dx} = f'(x)$	$\frac{d^2y}{dx^2} = f''(x)$
Maximum		Null	negativ
Minimum			positiv
Wendepunkt mit horizontaler Tangente			Null
Wendepunkt		Extremwert	

As m u s, Einführung in die höhere Mathematik

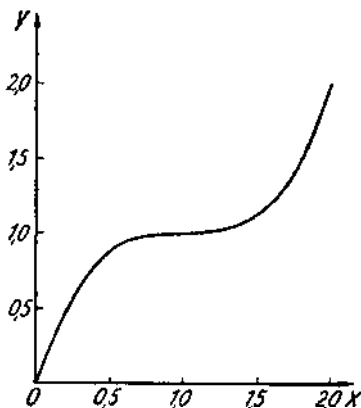


Fig. 55. Graphische Darstellung der Funktion

$$y = x^3 - 3x^2 + 3x$$

Bei der Bestimmung von Extremwerten und Wendepunkten einer analytisch gegebenen Funktion müssen die Nullstellen der ersten bzw. zweiten Ableitung gesucht werden. Nicht immer ist die Auflösung einer Gleichung so einfach wie in den Fällen, die wir besprochen haben. In vielen Fällen ist sie nach exakten Methoden überhaupt unmöglich. Man muß also Verfahren besitzen, die die numerische Auflösung einer Gleichung gestatten. Solche Verfahren werden wir später (S. 167) kennenlernen.

Einige Anwendungsbeispiele

Das Ionenminimum des Wassers. Bei der Besprechung der umgekehrten Proportionalität hatten wir auf S. 56 erwähnt, daß bei einer wässrigen Lösung die Wasserstoff- und Hydroxylionenkonzentration ($[H']$ und $[OH']$) nicht unabhängig voneinander sind, sondern nach dem Massenwirkungsgesetz durch die Gleichung

$$[H'] \cdot [OH'] = k_w$$

verknüpft sind. Bei reinem Wasser oder bei neutraler Reaktion einer Lösung ist $[H'] = [OH'] = \sqrt{k_w}$. Löst man in Wasser z. B. Oxalsäure auf, so bedeutet das, daß wir $[H']$ vergrößern; nach dem Massenwirkungsgesetz muß sich dann $[OH']$ verkleinern. Ist es nun dabei so, daß die Summe $S = [H'] + [OH']$ konstant bleibt, oder gibt es eine bestimmte Wasserstoffionenkonzentration, bei der S einen Extremwert aufweist?

Zur Beantwortung der Frage stellen wir S als Funktion von $[H']$ dar und setzen $\frac{dS}{d[H']} = 0$. Hieraus ergibt sich aus letzterer Bestimmungsgleichung berechnende Wert $[H']$ ist dann diejenige Wasserstoffionenkonzentration, bei der $S = [H'] + [OH']$ einen Extremwert aufweist.

Es ist

$$S = [H'] + [OH'].$$

Ans dem Massenwirkungsgesetz:

$$[H'] \cdot [OH'] = k_w,$$

folgt

$$[OH'] = \frac{k_w}{[H']}$$

und daher ist

$$S = [H'] + \frac{k_w}{[H']}.$$

Stellen wir diese Funktion graphisch dar (Fig. 56), so erkennen wir, daß sie sich additiv aus der Geraden durch den Koordinatenursprung $S_1 = [H']$ ($y = x$) und der gleichseitigen Hyperbel $S_2 = \frac{k_w}{[H']}$ ($y = \frac{a}{x}$) zusammensetzt. Überlagern wir diese Teilkurven, so erhalten wir S , eine Kurve, die ein Minimum aufweist und die S -Achse sowie die Gerade unter 45° durch den Koordinatenursprung zu Asymptoten hat. Die Rechnung wird uns bestätigen, daß die Kurve ein Minimum besitzt, und zeigen, bei welchem Wert von $[H']$ es liegt.

Es ist
$$\frac{dS}{d[H']} = 1 - \frac{k_w}{[H']^2}.$$

Die Bestimmungsgleichung für $[H']_{\min}$ ist also

$$\frac{dS}{d[H']} = 1 - \frac{k_w}{[H']^2} = 0.$$

Daraus
$$[H']_{\min} = \sqrt{k_w}.$$

$[H']_{\min}$ ist gerade diejenige Wasserstoffionenkonzentration, die das reine Wasser aufweist.

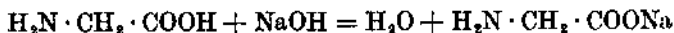
Daß es sich hier um ein Minimum von S handelt, zeigt uns die zweite Ableitung

$$\frac{d^2S}{d[H']^2} = + \frac{2k_w}{[H']^3}.$$

Da $[H']$ eine positive Zahl ist, ist auch $\frac{d^2S}{d[H']^2}$ positiv.

Damit ist das sogenannte Ionenminimum des Wassers aufgezeigt.

Das Ionenminimum eines Ampholyten. Isoelektrischer Punkt. Die Aminoessigsäure (Glykokoll), $H_2N \cdot CH_2 \cdot COOH$, ist ein sogenannter Ampholyt. Sie vermag mit starken Laugen als Säure zu reagieren, wie z. B. im nachstehenden Fall:



(aminoessigsäures Natrium).

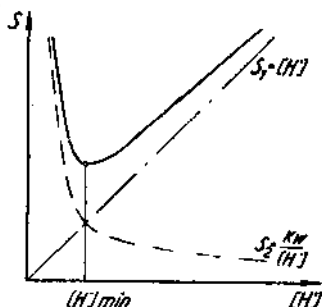
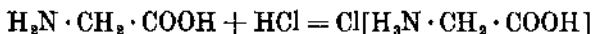


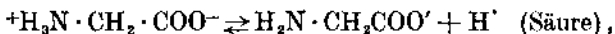
Fig. 56. Das Ionenminimum des Wassers

Gegenüber starken Säuren jedoch reagiert sie als Base

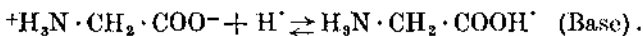


(Aminoessigsäurehydrochlorid).

In wässriger Lösung liegt das Glykokoll praktisch vollständig in der Form $+\text{H}_3\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO}^-$ als s. g. Zwitterion vor, welches sowohl eine positive als auch eine negative Ladung trägt und daher elektrisch neutral ist. Es vermag einerseits H' -Ionen abzuspalten nach der Gleichung



andererseits H' -Ionen aufzunehmen nach der Gleichung



Bezeichnen wir kurz die Aminosäure in Zwitterionenform mit $+A^-$, ihr positives Ion mit A' und ihr negatives mit A' , so lassen sich die beiden Reaktionsgleichungen auch einfacher



und



schreiben.

Beide Vorgänge laufen gleichzeitig ab, und es hängt von der H' -Ionenkonzentration der Lösung ab, ob die Aminoessigsäure mehr H' -Ionen abgibt als aufnimmt (als Säure reagiert) oder umgekehrt mehr H' -Ionen aufnimmt als abgibt (als Base reagiert). Die Abgabe und Aufnahme von H' -Ionen kann natürlich unter Umständen auch gleich groß sein, dann ist $[A'] = [A^-]$ und die Aminoessigsäure reagiert wie ein Neutralkörper. Dieser Zustand tritt bei einer bestimmten H' -Ionenkonzentration der Lösung ein und man spricht dann von dem isoelektrischen Punkt.

Wir wollen uns die Frage vorlegen, unter welchen Umständen die Aminosäure am wenigsten dissoziiert ist, also wann das Verhältnis der (kleinen) Summe der Konzentrationen der gebildeten Ionen zu der Konzentration des undissoziiert gebliebenen Anteiles den geringsten Wert hat. Mathematisch ausgedrückt geht es hierbei um die Feststellung des Minimums der Funktion

$$S = \frac{[A'] + [A^-]}{[+A^-]}.$$

Nach dem Massenwirkungsgesetz ist wegen (15)

$$\frac{[A'] [H']}{[+A^-]} = k_S,$$

und wegen (16)

$$\frac{[A']}{[+A^-] [H']} = k_B.$$

k_S und k_B sind Konstanten, die die sauren bzw. basischen Eigenschaften der Aminoessigsäure kennzeichnen.

Hieraus folgt

$$S = \frac{[A'] + [A']}{[+A^-]} = k_B [H'] + \frac{k_S}{[H']},$$

$$\frac{dS}{d[H']} = k_B - \frac{k_S}{[H']^2}.$$

Die Ableitung verschwindet, wenn

$$k_B - \frac{k_S}{[H']^2} = 0,$$

$$[H']_{\min} = \sqrt{\frac{k_S}{k_B}}$$

ist.

Die Prüfung der zweiten Ableitung ergibt

$$\frac{d^2S}{d[H']^2} = + \frac{2 k_S}{[H']^3}.$$

Da dieser Ausdruck stets positiv ist, liegt tatsächlich bei einer Wasserstoffionenkonzentration $[H']_{\min} = \sqrt{\frac{k_S}{k_B}}$ das Ionenminimum der Aminoessigsäure.

Die Ionenkonzentrationen $[A']_{\min}$ und $[A']_{\min}$ sind dann

$$[A']_{\min} = [+A^-] \cdot k_B \cdot [H']_{\min} = [+A^-] \cdot k_B \cdot \sqrt{\frac{k_S}{k_B}} = [+A^-] \cdot \sqrt{k_S \cdot k_B}$$

und

$$[A']_{\min} = [+A^-] \cdot k_S \cdot \frac{1}{[H']_{\min}} = [+A^-] \cdot k_S \cdot \frac{1}{\sqrt{\frac{k_S}{k_B}}} = [+A^-] \cdot \sqrt{k_S \cdot k_B}.$$

Also ist

$$[A']_{\min} = [A']_{\min},$$

das Ionenminimum liegt gerade beim isoelektrischen Punkt.

Das Snelliussche Brechungsgesetz als Extremalproblem. Das bekannte Brechungsgesetz $\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{c_1}{c_2} = n$, s für den Übergang des Lichtes aus einem Medium, in dem die Lichtgeschwindigkeit den Wert c_1 , in ein zweites, in dem die Lichtgeschwindigkeit den Wert c_2 hat, wobei α und β den Einfallswinkel bzw. Brechungswinkel bedeuten und n der Brechungsquotient ist, läßt sich aus einer

Extremalforderung ableiten.

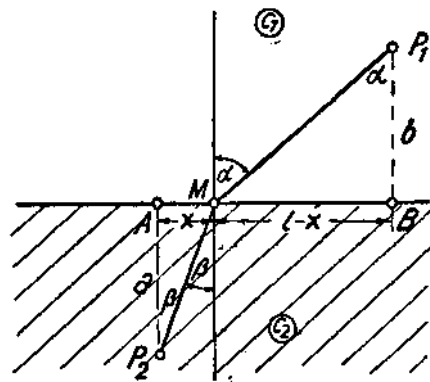


Fig. 57. Das Snelliussche Brechungsgesetz

Von einem Punkt P_1 im Medium mit der Lichtgeschwindigkeit c_1 soll Licht nach einem Punkte P_2 im Medium mit der Lichtgeschwindigkeit c_2 gelangen. Das kann auf den verschiedensten Wegen geschehen, z. B. auf dem kürzesten Wege, der direkten Verbindungsgeraden $P_1 P_2$ oder auf irgendeinem geknickten Wege $P_1 M P_2$. Man kann

nun die Forderung stellen, daß der Weg von P_1 nach P_2 in kürzester Zeit zurückgelegt wird. Die Zeit, die das Licht braucht, um von P_1 nach M zu gelangen, ist

$$t_1 = \frac{\overline{P_1 M}}{c_1}.$$

Nach dem Lehrsatz des Pythagoras ist $\overline{P_1 M} = \sqrt{(l-x)^2 + b^2}$, wie man an der Fig. 57 direkt ablesen kann. Daher ist

$$t_1 = \frac{\sqrt{(l-x)^2 + b^2}}{c_1}.$$

Desgleichen ist die Zeit zum Zurücklegen des Weges $\overline{M P_2}$ gleich

$$t_2 = \frac{\overline{M P_2}}{c_2} = \frac{\sqrt{x^2 + a^2}}{c_2}$$

und die Gesamtzeit ist

$$t = t_1 + t_2 = \frac{\sqrt{(l-x)^2 + b^2}}{c_1} + \frac{\sqrt{x^2 + a^2}}{c_2}.$$

Die Gesamtzeit ist also eine Funktion der Lage des Punktes M , die durch die Strecke x bestimmt wird. Soll t ein Minimum werden, so muß $\frac{dt}{dx} = 0$ sein. Unter Anwendung der erweiterten Kettenregel $\left(\frac{dy}{dx} = \frac{dy}{dz} \cdot \frac{dz}{dw} \cdot \frac{dw}{dx}\right)$ erhält man

$$\frac{dt}{dx} = \frac{-2(l-x)}{2c_1\sqrt{(l-x)^2 + b^2}} + \frac{2x}{2c_2\sqrt{x^2 + a^2}}.$$

Damit t ein Minimum wird, muß gelten

$$\frac{-2(l-x)}{2c_1\sqrt{(l-x)^2 + b^2}} + \frac{2x}{2c_2\sqrt{x^2 + a^2}} = 0,$$

$$\frac{l-x}{c_1\sqrt{(l-x)^2 + b^2}} = \frac{x}{c_2\sqrt{x^2 + a^2}}.$$

Nun ist aber, wie aus der Figur ersichtlich,

$$\frac{l-x}{\sqrt{(l-x)^2 + b^2}} = \sin \alpha \quad \text{und} \quad \frac{x}{\sqrt{x^2 + a^2}} = \sin \beta,$$

so daß die Bedingung für das Eintreten eines Minimums

$$\frac{\sin \alpha}{c_1} = \frac{\sin \beta}{c_2}$$

oder

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{c_1}{c_2} = n$$

lautet.

Es bedarf dabei keiner weiteren Untersuchung des zweiten Differentialquotienten zur Feststellung, ob es sich wirklich um ein Minimum handelt. Ein Maximum kann nicht vorliegen, da man sich leicht Wege zeichnen kann, für die das Licht unter allen Umständen eine längere Zeit braucht als für den Weg P_1MP_2 .

Weitere Beispiele für die Bestimmung von Extremwerten werden uns noch später begegnen.

Die kritischen Daten eines van der Waalsschen Gases. Ein interessantes Problem der physikalischen Chemie ist die Ermittlung der kritischen Daten eines realen Gases mit Hilfe der van der

I. Teil. Funktionen einer Veränderlichen

Waalsschen Zustandsgleichung. Wir hatten diese Gleichung beim CO_2 für eine Temperatur von 0°C bereits kennengelernt (S. 19). In allgemeiner Form heißt die Gleichung:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT.$$

Dabei sind a und b zwei, das gewählte Gas charakterisierende Konstanten, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur. Diese Gleichung, die nach p aufgelöst

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

lautet, wird graphisch wegen des Parameters T eine ganze Kurvenschar repräsentieren. Diese Kurvenschar ist schematisch in Fig. 58 wiedergegeben. Man erkennt, daß die Kurvenschar zwei Typen von Kurven aufweist: der eine Typus besitzt ein Maximum und ein Minimum und gilt für die Werte $T < T_{kr}$, die zweite Gruppe der Kurven hat keine Extremwerte und gilt für $T > T_{kr}$. Beide Kurvengruppen werden getrennt durch eine Kurve, die weder Maximum noch Minimum, wohl aber einen Wendepunkt mit waagerechter Tangente besitzt und die für die kritische Temperatur T_{kr} gilt. Das ist

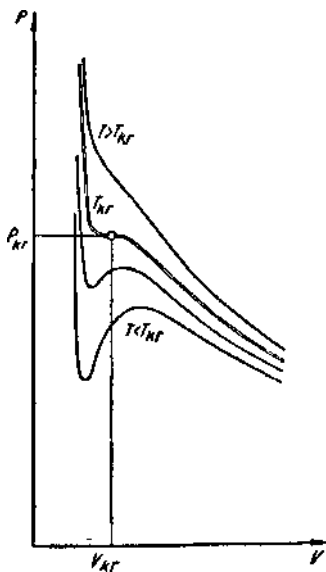


Fig. 58. Isothermen eines van der Waalsschen Gases

diejenige Temperatur, oberhalb der das Gas nicht durch Druckerhöhung allein verflüssigt werden kann.

Die Koordinaten des Wendepunktes dieser Kurve sind der kritische Druck p_{kr} und das kritische Molvolumen V_{kr} . Will man die drei kritischen Daten p_{kr} , V_{kr} und T_{kr} des betreffenden realen Gases berechnen, so braucht man zur Ermittlung der drei Unbekannten drei Bestimmungsgleichungen. Diese drei Gleichungen erhält man, wenn man berücksichtigt, daß es sich bei der Bestim-

mung von p_{kr} und V_{kr} um die Ermittlung der Koordinaten des Wendepunktes mit waagerechter Tangente handelt. Die drei Bestimmungsgleichungen sind folgende:

weil der kritische Punkt auf einer Kurve der Schar liegt, ist

$$1. \quad p_{kr} = \frac{R T_{kr}}{V_{kr} - b} - \frac{a}{V_{kr}^2},$$

und

$$2. \quad \frac{dp}{dV} = -\frac{R T}{(V - b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0,$$

$$3. \quad \frac{d^2p}{dV^2} = \frac{2RT}{(V - b)^3} - \frac{6a}{V^4} = 0.$$

Die beiden letzten Gleichungen für p_{kr} , V_{kr} und T_{kr} geschrieben, sind die Bedingung dafür, daß der kritische Punkt Wendepunkt mit horizontaler Tangente ist.

Die drei Gleichungen lauten umgeformt:

$$1. \quad p_{kr} = \frac{R T_{kr}}{V_{kr} - b} - \frac{a}{V_{kr}^2},$$

$$2. \quad \frac{R T_{kr}}{(V_{kr} - b)^2} = \frac{2a}{V_{kr}^3},$$

$$3. \quad \frac{R T_{kr}}{(V_{kr} - b)^3} = \frac{3a}{V_{kr}^4}.$$

Nach Division von 2 durch 3 folgt

$$V_{kr} - b = \frac{2}{3} V_{kr},$$

$$V_{kr} = 3b.$$

Setzen wir diesen Wert in 2 ein, so erhalten wir

$$\frac{R T_{kr}}{4b^2} = \frac{2a}{27b^3},$$

$$T_{kr} = \frac{8a}{27Rb}.$$

Endlich setzen wir die für V_{kr} und T_{kr} ermittelten Werte in 1 ein und es ergibt sich

$$p_{kr} = \frac{R \cdot 8a}{27Rb \cdot 2b} - \frac{a}{9b^2} = \frac{a}{27b^3}.$$

14. Graphische Differentiation

Die Ermittlung eines Extremwertes oder eines Wendepunktes kann unter Umständen auf Schwierigkeiten stoßen. Nicht immer wird eine Funktion analytisch gegeben vorliegen, z. B. bei der Ermittlung des Wendepunktes bei einer potentiometrischen Titration. In einem solchen Falle muß die Differentiation numerisch oder graphisch durchgeführt werden, da aber ein solcher Fall im allgemeinen selten vorkommt, wollen wir die numerische Differentiation nicht besprechen. Es sei auf das einschlägige mathematische Schrifttum verwiesen. Ein graphisches Verfahren soll aber kurz besprochen werden.

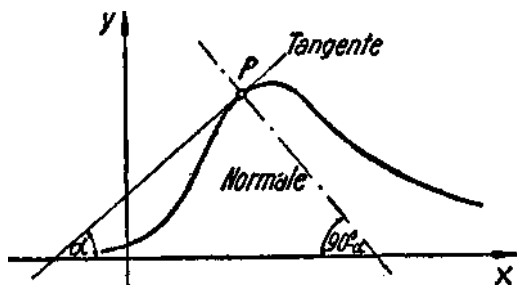


Fig. 59. Gegenseitige Lage von Tangente und Normale

Ist eine Funktion graphisch durch eine Kurve gegeben, so läßt sich die Ableitungskurve leicht finden, indem man von Punkt zu Punkt an die Kurve $y = f(x)$ Tangenten zeichnet und deren Neigung $\text{tg } \alpha$ bestimmt. $\text{tg } \alpha$ ist allerdings nur dann mit $y' \equiv \frac{dy}{dx}$ identisch, wenn Abszissen- und Ordinatenmaßstab gleich sind. Sind die Maßstäbe verschieden, so ist $\frac{dy}{dx}$ entsprechend den Überlegungen auf S. 27 aus $\text{tg } \alpha$ durch Multiplikation mit $\frac{l_x}{l_y}$ zu gewinnen, also ist $y' \equiv \frac{dy}{dx} = \text{tg } \alpha \cdot \frac{l_x}{l_y}$.

Pas Zeichnen der Tangente ist erfahrungsgemäß nicht ganz einfach. Wesentlich leichter ist die Ermittlung der Lage der Normalen (Fig. 59), also der zur Tangente senkrecht stehenden Geraden.

Ist diese festgelegt, dann ist auch die Tangente leicht zu ermitteln. Man bedient sich dabei mit Vorteil eines Spiegellineals. Legt man dieses Lineal, das eine spiegelnde Kante besitzt, etwa in Richtung der Normalen quer über die Kurve, so erblickt man im Spiegel das Spiegelbild der Kurve, das mit einem Knick an die gezeichnete Kurve anschließt (Fig. 60). Man dreht nun das Lineal so lange, bis Kurve und Spiegelbild ohne Knick ineinander übergehen, dann steht das Lineal genau in Richtung der Normalen.

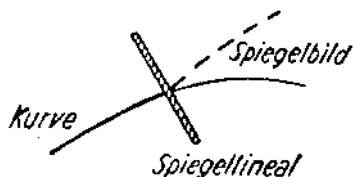


Fig. 60. Handhabung eines Spiegellineals

In gewissen Fällen genügt es, statt des Differentialquotienten den Differenzenquotienten zu ermitteln.

Bei der potentiometrischen Titration (S. 74) muß der Wendepunkt der Titrationskurve ermittelt werden (Figur 61). Man ermittelt den Wendepunkt oft durch Messung des Differenzenquotienten der Titrationskurve, der als Näherung für den Differentialquotienten anzusehen ist. Bei der Abszisse des Wendepunktes der Titrationskurve besitzt der Differentialquotient ein Maximum; mit guter Näherung ist das auch beim Differenzenquotienten der Fall.

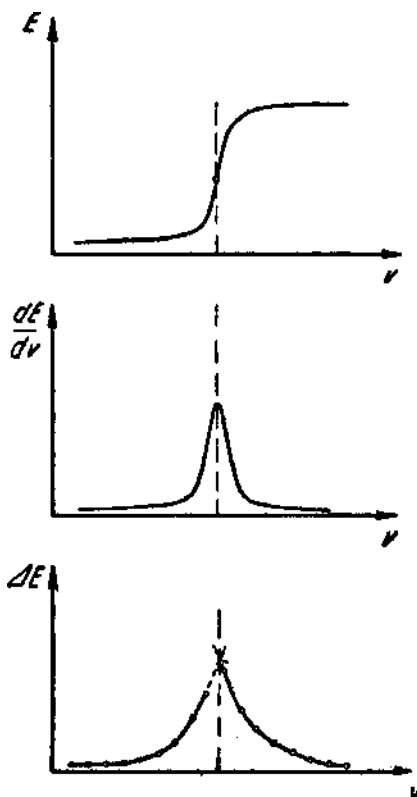


Fig. 61. Ermittlung des Äquivalenzpunktes bei einer potentiometrischen Titration nach der Methode der Potentialschritte

Bei der sogenannten Methode der Potentialschritte wird die Lösung, mit der titriert wird, in abgemessenen kleinen, konstanten Portionen $\Delta v \text{ cm}^3$ in das Reaktionsgefäß gegeben und es wird nicht das Potential selbst, sondern nur die bei Zugabe von Δv sich ergebenden Potentialänderungen ΔE gemessen. $\frac{\Delta E}{\Delta v}$ oder einfacher ΔE (weil Δv konstant gehalten wird) wird dann gegen v aufgetragen, durch die gemessenen Punkte werden zwei Teilkurven gelegt und diese dann bis zu ihrem Schnittpunkt verlängert. Die Abszisse des Schnittpunktes gibt dann die Lage des Wendepunktes und damit den gesuchten Äquivalenzpunkt an.

B. Die Logarithmusfunktion

15. Darstellung und Differentiation der Logarithmusfunktion

In der Elementarmathematik lernt man den Begriff des Logarithmus kennen. Ist $a^b = c$,

dann nennt man bekanntlich b den Logarithmus von c zur Basis a . Es ist also ein Logarithmus diejenige Zahl, mit der man a potenzieren muß, um c zu erhalten. Man drückt diesen Satz in mathematisch symbolischer Form durch die Gleichung

$$b = {}^a\log c$$

aus.

Da nach den Regeln der Potenzrechnung aus

$$a^b = c \quad \text{und} \quad a^d = h,$$

$$c \cdot h = a^{b+d}$$

folgt, ist

$${}^a\log(c \cdot h) = b + d = {}^a\log c + {}^a\log h.$$

Da jede Zahl als Potenz einer willkürlich gewählten Basis dargestellt werden kann, läßt sich durch Einführung der Logarithmen eine Multiplikation zweier Zahlen auf die Addition ihrer Logarithmen zurückführen. Aus praktischen Gründen pflegt man dabei als Basis des Logarithmensystems die Zahl 10 zu wählen. Den Logarithmus zur Basis 10 schreibt man üblicherweise lg und

nennt ihn den Briggschen oder dekadischen Logarithmus. Auf die Vermittlung dieser Eigenschaften des Logarithmus beschränkt sich in der Regel der mathematische Schulunterricht.

Darüber hinaus erfassen wir jetzt den Logarithmus als Funktion, betrachten also die Eigenschaften von

$$y = \lg x.$$

Zunächst ein Beispiel für das Auftreten dieser Funktion.

Eine sogenannte Konzentrationskette besteht aus folgenden Teilen (Fig. 62). Zwei Bechergläser sind gefüllt mit Lösungen, die z.B. Silberionen in verschiedener Konzentration enthalten. In die Lösungen tauchen zwei Silberstäbe und die beiden Flüssigkeiten sind durch einen mit KNO_3 -Lösung gefüllten Heber verbunden. Als Folge der verschiedenen Silberionenaktivität in den beiden Gefäßen entsteht nun zwischen den beiden Silberstäben eine Potentialdifferenz E , die mit der Aktivität der Silberionen nach der Gleichung

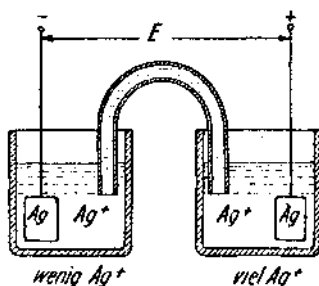


Fig. 62.

Aufbau einer Konzentrationskette

$$E = \frac{1,98 \cdot 10^{-4} \cdot T}{n} \lg \frac{a_1}{a_2}$$

zusammenhängt.

Dabei bedeuten: T die absolute Temperatur, n die Wertigkeit der aktiven Ionen, a_1 und a_2 ihre Aktivität in den beiden Lösungen. Sind die Lösungen sehr verdünnt, dann sind die Aktivitäten praktisch identisch mit den Ionenkonzentrationen, und so ist dann

$$(17) \quad E = \frac{1,98 \cdot 10^{-4} \cdot T}{n} \lg \frac{c_1}{c_2}.$$

Ist die Konzentration der einen Lösung konstant (c_2), so ist E eine logarithmische Funktion der anderen Konzentration c_1 . Mißt man die elektromotorische Kraft E und kennt die eine Konzentration, so läßt sich die andere nach der Gl. (17) berechnen. So lassen sich Löslichkeiten schwer löslicher Salze bestimmen, die sich rein chemisch nicht ermitteln lassen.

Darstellung

Die tabellarische Darstellung der Funktion $y = \lg x$ ist jedem, der sich mit Elementarmathematik befaßt hat, bekannt: es ist die Logarithmentafel. In ihr findet man zu jedem Werte x den Wert $y = \lg x$. Mit Hilfe der Werte, die man der Logarithmentafel entnimmt, kann man $y = \lg x$ graphisch darstellen und erhält so die in Fig. 63 abgebildete, monoton ansteigende Kurve, die die

negative y-Halbachse zur Asymptote hat und die Abszissenachse

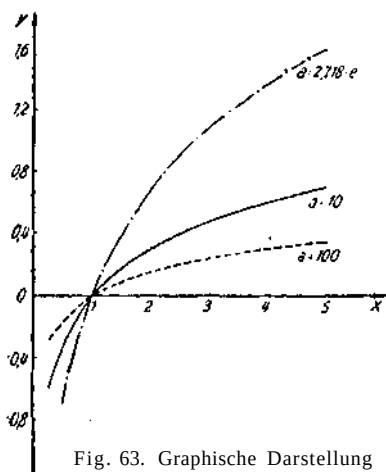


Fig. 63. Graphische Darstellung der Funktion $y = {}^a\log x$

$$y = {}^a\log x$$

$$y = {}^a\log x \text{ ist } a^y = x$$

$$y \lg a = \lg x.$$

$${}^a\log x \cdot \lg a = \lg x,$$

$${}^a\log x = \frac{\lg x}{\lg a} = y.$$

$$y = {}^a\log x$$

$$y = \lg x$$

$$y = {}^a\log x$$

$$\frac{1}{\lg a}$$

$$x = 1, y = 0$$

Differentiation

Um festzustellen, ob $y = \lg x$ außerhalb des in Fig. 63 dargestellten Bereiches einen Extremwert oder einen Wendepunkt

besitzt, müssen wir imstande sein, die Logarithmusfunktion zu differenzieren. Zur Ermittlung ihres Differentialquotienten gehen wir in üblicher Weise vor und erhalten

$$y = {}^a\log x,$$

$$y + \Delta y = {}^a\log (x + \Delta x),$$

$$\Delta y = {}^a\log (x + \Delta x) - {}^a\log x = {}^a\log \frac{x + \Delta x}{x} = {}^a\log \left(1 + \frac{\Delta x}{x}\right),$$

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{1}{\Delta x} \cdot {}^a\log \left(1 + \frac{\Delta x}{x}\right).$$

Wir erweitern nun die rechte Seite der Gleichung mit x und wenden dann die Regel über den Logarithmus einer Potenz an.

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{x}{\Delta x} \cdot \frac{1}{x} \cdot {}^a\log \left(1 + \frac{\Delta x}{x}\right) = \frac{1}{x} \cdot {}^a\log \left(1 + \frac{\Delta x}{x}\right)^{\frac{x}{\Delta x}}$$

Der erste Differentialquotient ist somit

$$\frac{dy}{dx} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left[\frac{1}{x} \cdot {}^a\log \left(1 + \frac{\Delta x}{x}\right)^{\frac{x}{\Delta x}} \right]$$

oder, wenn wir n zur Abkürzung für $\frac{x}{\Delta x}$ schreiben, ist

$$(21) \quad \frac{dy}{dx} = \lim_{n \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{x} \cdot {}^a\log \left(1 + \frac{1}{n}\right)^n \right] = \frac{1}{x} \cdot \lim_{n \rightarrow \infty} {}^a\log \left(1 + \frac{1}{n}\right)^n$$

Die Zahl e

Wir müssen nun untersuchen, welchem Grenzwert der Ausdruck $\left(1 + \frac{1}{n}\right)^n$ bei unbegrenzt wachsendem n zustrebt.

$\left(1 + \frac{1}{n}\right)^n$ können wir nach dem binomischen Lehrsatz umformen zu

$$\left(1 + \frac{1}{n}\right)^n = 1 + \binom{n}{1} \cdot \frac{1}{n} + \binom{n}{2} \cdot \frac{1}{n^2} + \binom{n}{3} \cdot \frac{1}{n^3} + \dots,$$

Die Größen $\binom{n}{1}$, $\binom{n}{2}$, $\binom{n}{3}$ usw. schreiben wir voll aus (vgl. S. 194) und erhalten

$$\left(1 + \frac{1}{n}\right)^n = 1 + \frac{n}{1} \cdot \frac{1}{n} + \frac{n(n-1)}{1 \cdot 2 \cdot n^2} + \frac{n(n-1)(n-2)}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot n^3} + \dots$$

$$\begin{aligned} \left(1 + \frac{1}{n}\right)^n &= 1 + \frac{n}{n} \cdot \frac{1}{1} + \frac{n^2}{n^2} \cdot \frac{\left(1 - \frac{1}{n}\right)}{1 \cdot 2} \\ &\quad + \frac{n^3}{n^3} \cdot \frac{\left(1 - \frac{1}{n}\right)\left(1 - \frac{2}{n}\right)}{1 \cdot 2 \cdot 3} + \dots, \end{aligned}$$

$$\left(1 + \frac{1}{n}\right)^n = 1 + \frac{1}{1!} + \frac{1 - \frac{1}{n}}{2!} + \frac{\left(1 - \frac{1}{n}\right)\left(1 - \frac{2}{n}\right)}{3!} + \dots$$

Geht man jetzt zur Grenze über, so verschwinden die durch n dividierten Glieder in den Klammern auf der rechten Seite und es ergibt sich, was durch strenge mathematische Rechnung gezeigt werden kann,

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{1}{n}\right)^n = 1 + \frac{1}{1!} + \frac{1}{2!} + \frac{1}{3!} + \frac{1}{4!} + \dots$$

Dieser Ausdruck hat trotz seiner unendlich vielen Glieder einen endlichen Wert, was sich am einfachsten dadurch zeigen läßt, daß man die Reihe

$$1 + \frac{1}{1!} + \frac{1}{2!} + \frac{1}{3!} + \frac{1}{4!} + \dots,$$

mit der aus der Elementarmathematik geläufigen unendlichen geometrischen Reihe

$$\frac{1}{2} + \frac{1}{2^2} + \frac{1}{2^3} + \frac{1}{2^4} + \dots$$

vergleicht.

Die Reihe, die uns den gesuchten Grenzwert liefert, formen wir etwas um und schreiben die oben angegebene geometrische Reihe zum Vergleich darunter

$$\begin{aligned} \lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{1}{n}\right)^n &= 1 + \frac{1}{1!} + \frac{1}{2!} + \frac{1}{3!} + \frac{1}{4!} + \dots \\ &= 2 + \frac{1}{2} + \frac{1}{2 \cdot 3} + \frac{1}{2 \cdot 3 \cdot 4} + \frac{1}{2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 5} + \dots \end{aligned}$$

geom. Reihe

$$\frac{1}{2} + \frac{1}{2 \cdot 2} + \frac{1}{2 \cdot 2 \cdot 2} + \frac{1}{2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 2} + \dots$$

Man erkennt, daß jedes Glied der geometrischen Reihe größer ist als das entsprechende (darüber stehende) Glied des zu untersuchenden Ausdruckes. Wenn nun die unendliche geometrische Reihe einen endlichen Wert besitzt, und der ist ja bekanntlich gleich 1 nach der in der Elementarmathematik bewiesenen Formel $S = \frac{a}{1-q}$, so muß die obere Reihe, bei der jedes einzelne Glied (vom dritten ab gerechnet) kleiner ist, erst recht einen endlichen Summenwert besitzen, der kleiner als 3 sein muß.

Diesen Wert, der in der höheren Mathematik eine besonders wichtige Rolle spielt, bezeichnet man mit dem Buchstaben e . Es ist eine irrationale Zahl (deren Berechnung wir noch auf S. 185 kennenlernen werden) und besitzt auf 15 Dezimalen ausgerechnet den Wert

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{1}{n}\right)^n = e = 1 + \frac{1}{1!} + \frac{1}{2!} + \frac{1}{3!} + \frac{1}{4!} + \frac{1}{5!} + \dots$$

$$= 2,718281828459045 \dots$$

Somit erhalten wir also für unseren gesuchten Differentialquotienten (21)

(22)

$$\frac{dy}{dx} = \frac{d^a \log x}{dx} = \frac{1}{x} \cdot {}^a \log e.$$

Man erkennt sofort, daß die erste Ableitung des Logarithmus nie den Wert Null haben kann; aber auch die zweite Ableitung

$$\frac{d^2 y}{dx^2} = -\frac{1}{x^2} \cdot {}^a \log e$$

verschwindet für keinen endlichen Wert von x .

Also besitzt die Kurve $y = \lg x$ weder Extremwerte noch Wendepunkte.

Der natürliche Logarithmus

Aus Gl. (22) ersieht man, daß die Differentiation des Logarithmus ein besonders einfaches Resultat ergeben würde, wenn als Basis des Logarithmensystems die Zahl e genommen werden würde.

In diesem Falle wäre

$$e^{\log e} = 1$$

und damit

$$\frac{d^e \log x}{dx} = \frac{1}{x} \cdot e^{\log e} = \frac{1}{x} \cdot 1 = \frac{1}{x}.$$

Diese neue Basis wird nun in der höheren Mathematik auch fast ausschließlich verwendet. Man nennt die Logarithmen zur Basis e die „natürlichen“ (logarithmus naturalis) oder Neperschen und bezeichnet sie mit dem besonderen Symbol $\ln$.

$$e^{\log x} \equiv \ln x.$$

So wird

$$\boxed{\frac{d \ln x}{dx} = \frac{1}{x}}.$$

Es gibt Tabellen der natürlichen Logarithmen, die man aber nicht unbedingt braucht, da man die natürlichen Logarithmen leicht aus den dekadischen ausrechnen kann, denn es ist nach Gl. (20)

$$\ln x = \frac{\lg x}{\lg e}.$$

$\lg e$ hat den Wert 0,43429 ... und $\frac{1}{\lg e}$ ist 2,3026 ..., so daß

$$\ln x = 2,3026 \lg x$$

und $\lg x = 0,43429 \ln x$ ist. Der Verlauf der Funktion $y = \ln x$ ist in Fig. 63 dargestellt.

16. Logarithmische Papiere

Die logarithmische Leiter

Eine besondere Bedeutung besitzt die Darstellung der Logarithmusfunktion durch eine Funktionsleiter. Sie tritt beim sogenannten

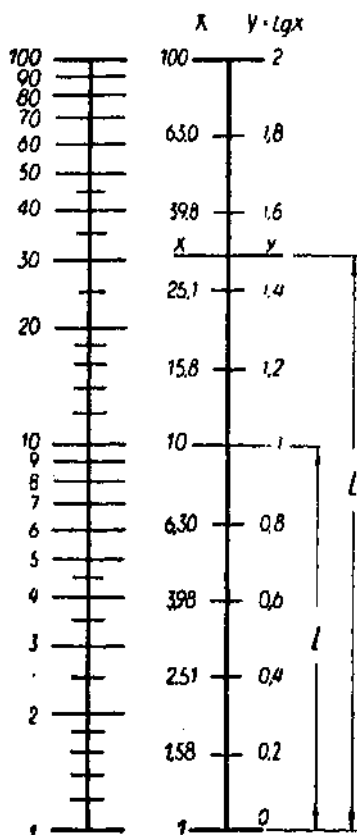


Fig. 64. Logarithmische Leiter

logarithmischen Rechenschieber und bei den logarithmischen Papieren auf. Fig. 64 zeigt eine logarithmische Leiter für x -Werte von 1 bis 100 und erläutert ihre zeichnerische Konstruktion.

Auf einer Geraden ist für y eine gleichmäßige Teilung für den Bereich von 0 bis 2 gezeichnet. Wird y als der Logarithmus einer Zahl x , also als $y = \lg x$, aufgefaßt, so läßt sich jeder Zahl y eine andere Zahl $x = 10^y$ gegenüberstellen und der Abstand dieser Zahl festlegenden Teilstriches vom Anfang der Skala ist

$$L = l \cdot y = l \cdot \lg x.$$

Mit Hilfe dieser Gleichung wird die in Fig. 64 links stehende logarithmische Leiter gezeichnet. Da $\lg 1 = 0$, $\lg 10 = 1$ und $\lg 100 = 2$ ist, wird jede Zehnerpotenz durch eine gleich lange Strecke dargestellt.

Die Ablesung irgendeines Wertes auf einer logarithmischen Teilung ist mit gleicher relativer Genauigkeit für jeden Wert möglich. Ist nämlich

$$L = l \cdot \lg x,$$

so folgt daraus

$$\begin{aligned} \frac{dL}{dx} &= l \cdot \frac{0,434}{x}, \\ \frac{dx}{x} &= \frac{2,30}{l} \cdot dL. \end{aligned}$$

Daher ist in guter Näherung

$$\frac{\Delta x}{x} = \frac{2,30}{l} \cdot \Delta L.$$

ΔL ist der absolute Ablesefehler an der Skala und ist eine konstante Größe. Beträgt er z. B. 0,1 mm bei einer Einheitslänge $l = 100$ mm, so ist die Ablesung der logarithmischen Teilung bis auf einen relativen Fehler von

$$\frac{\Delta x}{x} \cdot 100 = \frac{2,30}{100} \cdot 0,1 \cdot 100 = 0,23\%$$

möglich.

Streckung der Logarithmuskurve zu einer Geraden. Einfach logarithmisches Papier

Wir haben bereits auf S. 59 kennengelernt, daß gekrümmte Kurven in einem passend gewählten Koordinatensystem durch

gerade Linien dargestellt werden können. So ließ sich z. B. eine Hyperbel mit der Gleichung $y = \frac{a}{x}$ durch eine Gerade darstellen,

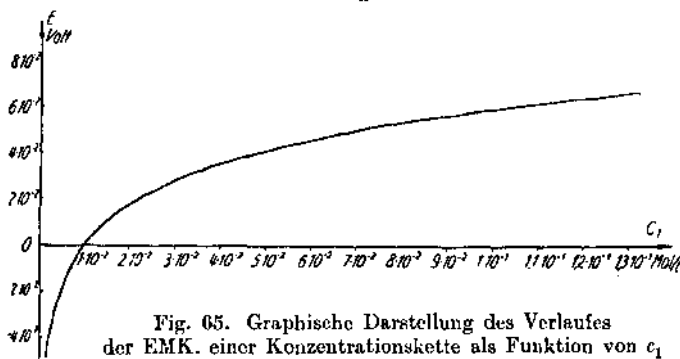


Fig. 65. Graphische Darstellung des Verlaufes der EMK. einer Konzentrationskette als Funktion von c_1

wenn die Abszissenachse des Koordinatensystems eine Teilung aufwies, die gleichmäßig für die Werte $\frac{1}{x}$ und nicht für die x -Werte war

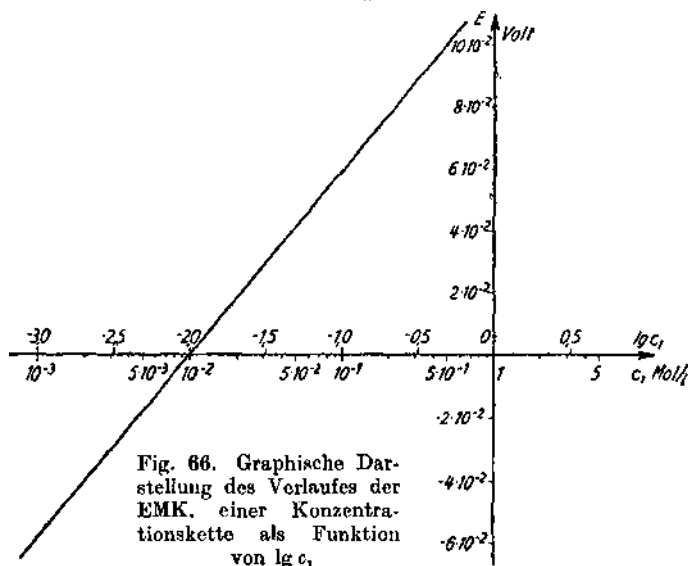


Fig. 66. Graphische Darstellung des Verlaufes der EMK. einer Konzentrationskette als Funktion von $\lg c_1$

Auch die gekrümmte Kurve, welche die, Logarithmusfunktion $y = \lg x$ darstellt, läßt sich zu einer Geraden strecken/und zwar dann, wenn die Abszissenachse eine für die Werte $\lg x$ gleichmäßige Teilung besitzt. Eine solche Kurvenstreckung, deren praktischer Zweck darin besteht, eine Prüfungsmöglichkeit "dafür zu liefern, ob eine empirisch ermittelte Funktion durch eine bestimmte

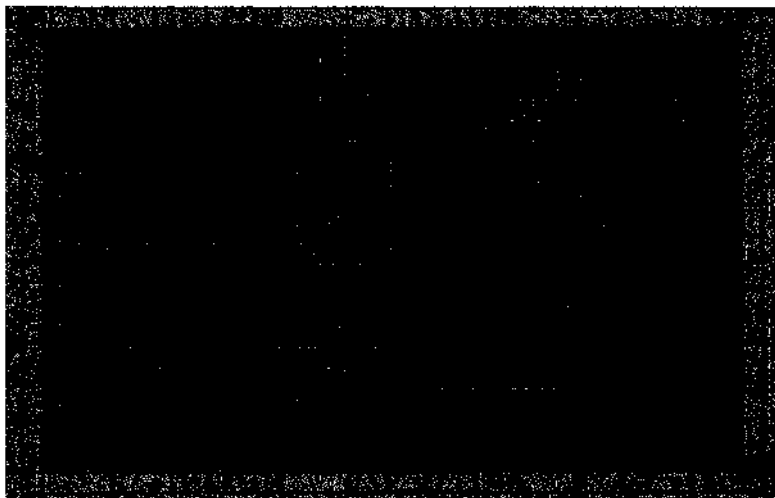


Fig. 67. Graphische Darstellung des Verlaufes der EMK, einer Konzentrationskette als Funktion von c_1 auf einfach logarithmischem Papier

Funktionsgleichung erfaßt wird, wird durch die beiden Fig. 65 und 66 erläutert.

Die schon auf S. 93 angeführte Gleichung für die elektromotorische Kraft E einer Konzentrationskette

$$(23) \quad E = \frac{1,98 \cdot 10^{-4} \cdot T}{n} \cdot \lg \frac{c_1}{c_2} \\ = \frac{1,98 \cdot 10^{-4} \cdot T}{n} \cdot \lg c_1 - \frac{1,98 \cdot 10^{-4} \cdot T}{n} \cdot \lg c_2$$

ist für den speziellen Fall $T = 300^\circ \text{ K}$, $n = 1$ und $c_2 = 10^{-3} \text{ Mol/l}$ graphisch einerseits als $E = f(c_1)$, andererseits als $E = F(\lg c_1)$

dargestellt. Die erste Darstellung ergibt die typische gekrümmte Logarithmuskurve, im zweiten Falle erscheint die Funktion als Gerade. Nun kann man, wie es auch in Fig. 66 teilweise geschehen ist, die Abszissenachse als Funktionsleiter ausführen und jedem Wert $\lg c_1$ den dazugehörenden Wert c_1 gegenüberstellen. Eine solche Darstellung hat den Vorteil, daß, obgleich die Kurve zu einer Geraden gestreckt erscheint, man doch sofort zu jedem Wert E den entsprechenden Wert c_1 ablesen kann, wenn auch die Abszissen-
teilung für c_1 nicht mehr eine gleichmäßige ist.

Nachdem die Abszissenachse mit der ungleichmäßigen logarithmischen Teilung versehen worden ist, kann man die gleichmäßige Teilung für $\lg c_1$ auch fortlassen, da sie nur eine Hilfsskala darstellt.

Es gibt käufliche Koordinatenpapiere, bei denen die eine Koordinate gleichmäßig, die andere dagegen logarithmisch geteilt ist. Man nennt dieses Papier einfach logarithmisches, halb-logarithmisches oder auch Exponentialpapier und benutzt es zur bequemen Darstellung logarithmischer und anderer Funktionen, von denen noch später die Rede sein wird.

Fig. 67 zeigt ein Blatt einfach logarithmischen Papiers mit der graphischen Darstellung der Gl. (23).

Potenzpapiere

Es gibt ferner Koordinatenpapiere, bei denen sowohl Abszissenachse als auch Ordinatenachse eine logarithmische Teilung aufweisen. Man nennt diese Papiere doppelt logarithmische (im Gegensatz zu den einfach logarithmischen), ganz logarithmische (im Gegensatz zu den halb-logarithmischen) oder Potenzpapiere. Der Grund für den letzteren Namen ist, daß jede Funktion vom Typus

$$y = a x^b$$

im Potenzpapier als gerade Linie erscheint.

Logarithmiert man nämlich $y = a x^b$, so erhält man

$$(24) \quad \lg y = \lg a + b \lg x;$$

trägt man in einem Koordinatensystem auf der Abszissenachse $\lg x$ und auf der Ordinatenachse $\lg y$ gleichmäßig auf, oder verwendet man ein Potenzpapier, so stellt in einem solchen Koordi-

natensystem Gl. (24) eine Gerade dar, deren Neigung (bei gleichen Maßstäben der Achsenteilungen) durch den Faktor b gegeben ist. Die Gerade hat ferner die Eigenschaft, daß sie durch einen Punkt mit den Koordinaten $x = 1$, $y = a$ ($\lg x = 0$, $\lg y = \lg a$) geht.

Man verwendet das Potenzpapier stets dann, wenn man zwischen den Meßwerten einer Versuchsreihe einen Zusammenhang, der durch die Gleichung $y = a x^b$ gegeben ist, vermutet und feststellen will, welcher Potenz von x die y -Werte proportional sind.

Drei praktische Beispiele sind in der Tab. 5 dargestellt. Schüttelt man Jod mit Benzol und Blutkohle, oder mit Wasser und Tetra-chlorkohlenstoff, oder mit Wasser und Stärke, so verteilt sich das Jod auf beide Medien in einem bestimmten Konzetrations-verhältnis. Die Verteilungskonzentrationen sind in der Tab. 5 angegeben,

Tabelle 5

Verteilung von Jod zwischen

Benzol und Blutkohle		Wasser und Tetra-chlorkohlenstoff		Wasser und Stärke	
$[J]_{C_6H_6}$	$[J]_{Kohle}$	$[J]_{CCl_4}$	$[J]_{H_2O}$	$[J]_{Stärke}$	$[J]_{H_2O}$
Gramm J 100 cm ³	Gramm J Gramm Kohle	Gramm J 100 cm ³	Gramm J 100 Liter	Gramm J Gramm Stärke	Gramm J Liter
0,27	1,04	0,441	5,16	0,245	1,267
0,39	1,15	0,697	8,18	0,248	1,763
0,42	1,18	1,088	12,76	0,250	2,509
0,65	1,31	1,654	19,34	0,255	3,482
0,93	1,45	2,561	29,13	0,276	5,235
1,27	1,54	—	—	0,308	15,42
3,63	2,03	—	—	0,326	29,28
4,32	2,11	—	—	0,361	62,33

Trägt man diese Werte, wie es in Fig. 68 geschehen ist, im Potenzpapier auf, so erhält man drei gerade Linien mit den Steigungen 4:1, 1:1 und 1:10. Die Verteilungsfunktionen werden also gegeben durch die Gleichungen

$$[J]_{C_6H_6} = A \cdot [J]_{Kohle}^4, \quad [J]_{CCl_4} = B \cdot [J]_{H_2O}$$

und

$$[J]_{Stärke} = C \cdot [J]_{H_2O}^{\frac{1}{10}} = C \cdot \sqrt[10]{[J]_{H_2O}},$$

wenn die Symbole in eckigen Klammern in üblicher Weise die Konzentration des eingeklammerten Stoffes bedeuten.

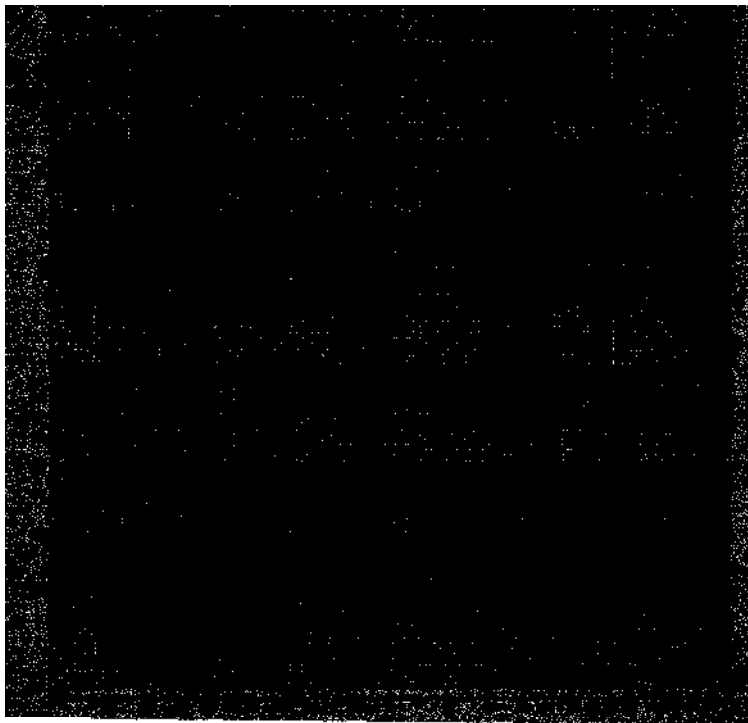


Fig. 68. Graphische Darstellung von Potenzfunktionen auf doppelt logarithmischem Papier

Die Konstanten A , B und C liest man als Ordinatenwerte für den Abszissenwert 1 ab. Z.B. findet man den Wert A zu 0,22, womit die erste Gleichung die Form

$$[J]_{C.H.} = 0,22 \cdot [J]_{Kohl}^4$$

annimmt.

Man erkennt an der Figur leicht, daß die direkte Proportionalität im Potenzpapier durch eine unter 45° ansteigende Gerade dargestellt wird; die umgekehrte Proportionalität ergibt entsprechend eine unter 45° fallende Gerade.

Eine besondere Art der Potenzpapiere sind die sogenannten thermodynamischen Potenzpapiere, die zur Darstellung von Temperaturfunktionen vom Typus $y = A \cdot T^B$ dienen. Da es in der Praxis oft vorkommt, daß die absoluten Temperaturen nur in einem kleinen Bereich variieren, etwa von $T = 273^\circ$ bis $T = 500^\circ$, würde bei Verwendung eines Potenzpapiers mit gleicher Einheitslänge auf beiden Achsen nur ein sehr schmaler Streifen zur Zeichnung der Geraden benötigt. Um der Beobachtungsgenauigkeit besser Rechnung zu tragen und das Papier vollständiger ausnützen zu können, verwendet man bei den thermodynamischen Potenzpapieren auf den Achsen logarithmische Teilungen mit verschiedenen Einheitslängen, wobei die Teilung auf der T -Achse nur zwischen 193° und 353° oder zwischen 353° und 653° , oder schließlich bei einer dritten Sorte von 193° bis 653° K läuft.

Die Konstante B ist jetzt nicht einfach zahlenmäßig gleich dem Tangens des Neigungswinkels der Geraden, sondern sie ist als $B = \operatorname{tg} \alpha \cdot \frac{l_T}{l_y}$ gegeben, wenn l_T und l_y die Längen der logarithmischen Einheit auf der T - bzw. y -Achse bedeuten.

Fig. 69 zeigt zur Erläuterung des eben Gesagten die graphische Darstellung des Strahlungsgesetzes von Stefan und Boltzmann. Nach diesem Gesetz ist bekanntlich die von der Flächeneinheit eines schwarzen Körpers bei der absoluten Temperatur T in der Zeiteinheit nach einer Seite ausgestrahlte Gesamtenergie

$$(25) \quad S = \sigma T^4 = 5,7 \cdot 10^{-12} \cdot T^4 \text{ Watt/cm}^2.$$

Im gewöhnlichen Potenzpapier würde Gl. (25) durch eine Gerade mit der Steigung 4:1 dargestellt, hier jedoch durch eine solche mit der Steigung 1:1, da die Längen der logarithmischen Einheiten auf der T - und S -Achse sich wie 4:1 verhalten (im Originalblatt 1000 mm zu 250 mm). Das für die Zeichnung verwendete thermodynamische Potenzpapier hat übrigens noch die Besonderheit, daß außer den absoluten Temperaturen, nach deren Logarithmen die Teilung der Temperaturachse berechnet ist (rechte Blattseite), eine Teilung in Celsiusgraden (linke Blattseite) an-

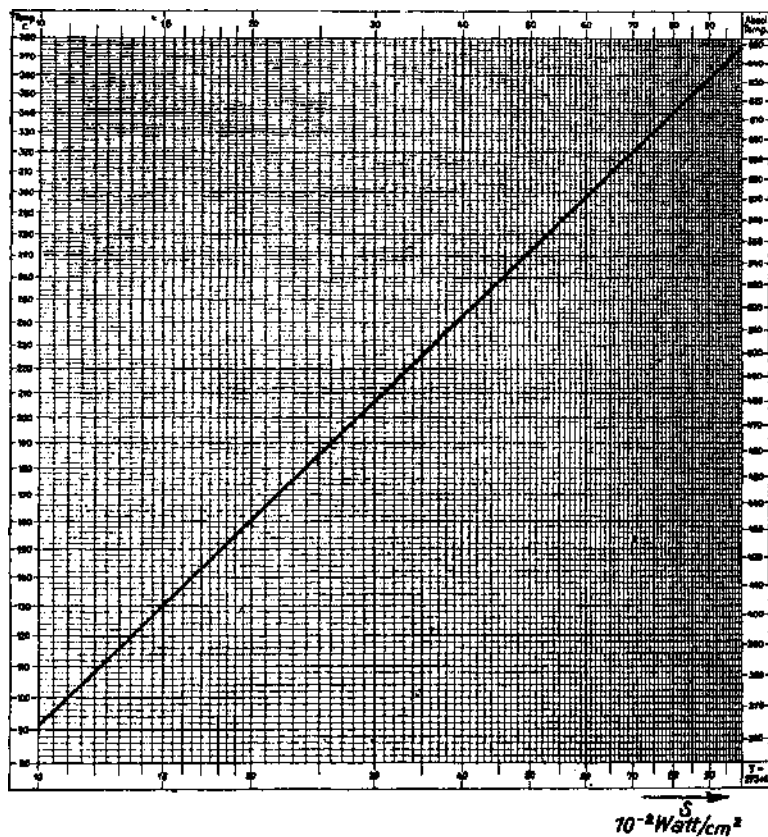


Fig. 69. Darstellung des Gesetzes von Stefan und Boltzmann auf thermodynamischem Papier

gegeben ist. Da man bei Versuchen in der Regel Celsiusgrade abliest, ist die letztgenannte Teilung aus Zweckmäßigkeitsgründen dadurch besonders hervorgehoben, daß sie sich über das ganze Blatt erstreckt.

Besondere Anwendungen der logarithmischen Papiere

Wegen der Eigenschaft der logarithmischen Teilungen, mit konstanter Genauigkeit ablesbar zu sein (S. 99), wird man log-

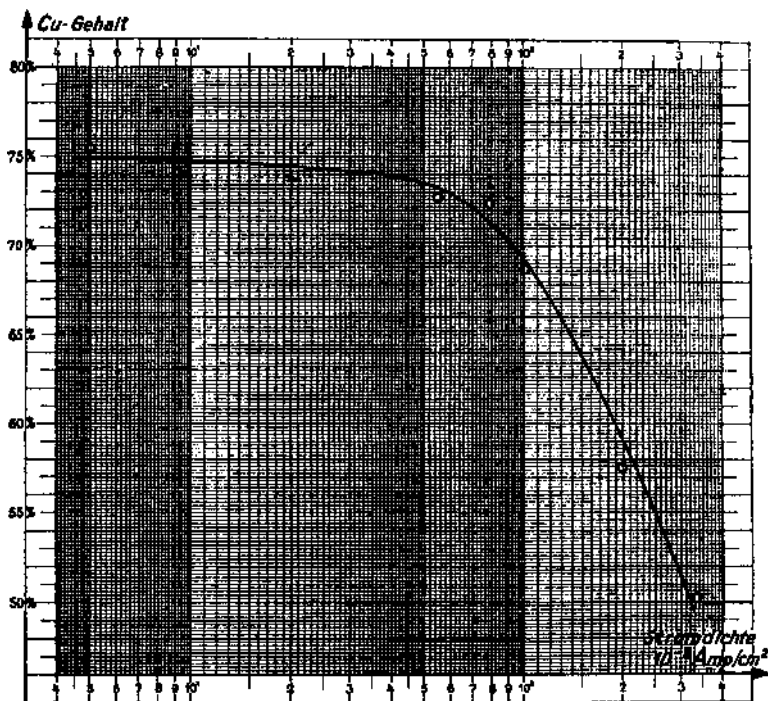


Fig. 70. Kupfergehalt elektrolytisch abgeschiedenen Messings als Funktion der Stromdichte

arithmische oder Potenzpapiere auch dann anwenden, wenn man die Ergebnisse von Meßreihen graphisch darstellen will, bei denen die Zahlenwerte über mehrere Zehnerpotenzen gehen, aber stets überall gleiche Genauigkeit aufweisen. Fig. 70 und Fig. 71 erläutern zwei solche Fälle.

Aus cyankalischer Lösung lassen sich Kupfer und Zink gleichzeitig als Messing elektrolytisch abscheiden. Die Zusammensetzung des Messings hängt jedoch von der Stromdichte ab. Fig. 70 gibt den Kupfer-Prozentgehalt des abgeschiedenen Messings als Funktion der Stromdichte in logarithmischer Darstellung wieder. Würde man hier die Abszissenachse gleichmäßig und nicht logarithmisch teilen, so würden die Werte auf der einen Seite der Skala sehr stark

zusammengedrängt und die Ablesegenauigkeit an der Kurve würde der Versuchsgenauigkeit, die bei sämtlichen Stromdichten die gleiche ist, nicht Rechnung tragen.

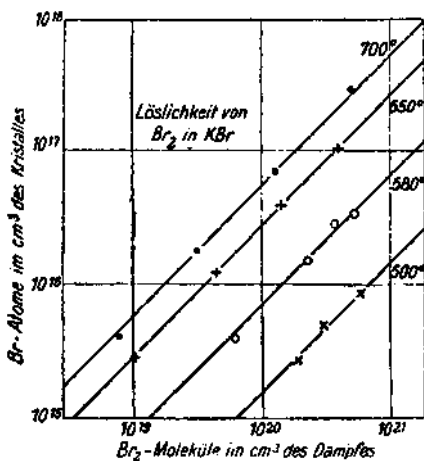


Fig. 71. Löslichkeit von Brom in Bromkalium bei verschiedenen Temperaturen nach Versuchen von Mollwo

proportional der Zahl der Br_2 -Molekeln im Dampfraum. Diese Proportionalität wird im Potenzpapier durch eine Schar von Geraden, die unter 45° gegen die Abszissenachse geneigt sind, dargestellt. Auch im gewöhnlichen Millimeterpapier würden die Meßwerte auf geraden Linien liegen, jedoch wäre es nicht möglich, eine Darstellung für drei Zehnerpotenzen zu geben, ohne daß entweder das Diagramm unhandlich groß oder in einigen Teilen äußerst gedrängt ausfiele.

17. Der logarithmische Rechenschieber

Eine besondere Anwendung finden logarithmische Teilungen beim Rechenschieber, einem mathematischen Instrument, mit

Fig. 71 zeigt graphisch das Ergebnis eines Versuches, bei dem ein Kristall bei höheren Temperaturen in einen Raum, der mit Bromdampf gefüllt ist, gebracht wurde. Das Brom löst sich im festen KBr-Kristall um so besser, je höher die Temperatur ist, und zwar proportional dem Druck des Br_2 -Dampfes oder, was dasselbe ist, pro-

dessen Hilfe man bequem und schnell eine große Anzahl von Rechenoperationen durchführen kann. Es gibt Rechenschieber der verschiedensten Ausführungen, auch solche, die nur einem bestimmten eng umrissenen Zwecke dienen. Wir wollen uns bei der Besprechung nur auf das Grundsätzliche beschränken. Weitgehende Ausführungen findet der Leser in den Büchern: „Theorie und Praxis des logarithmischen Rechenstabes“ von Rohrberg, Verlag Teubner, und „Mathematische Instrumente“ von Meyer zur Capellen, Akademische Verlagsgesellschaft Becker und Erler, Kom.-Ges.

Theorie des Rechenschiebers

Um die Wirkungsweise des Rechenschiebers zu verstehen, wollen wir die primitive Rechenoperation des Addierens an Hand eines besonderen Verfahrens erörtern.

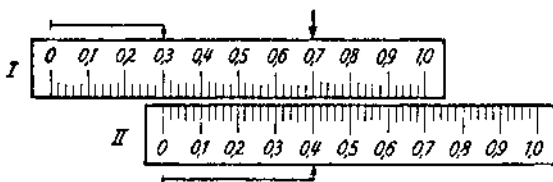


Fig. 72. Mechanische Addition zweier Zahlen

Es sei die Aufgabe gestellt, die Zahlen 0,3 und 0,4 zu addieren. Die Summe läßt sich dann durch folgendes mechanisches Verfahren ermitteln. Wir fertigen uns zwei Skalen an, wie sie Fig. 72 zeigt. Legen wir die beiden Skalen so aneinander, wie es in der Figur dargestellt ist, so haben wir damit mechanisch die Aufgabe $0,3 + 0,4 = 0,7$ gelöst.

Von der Zahl 0,3 ausgehend, sollte man um 0,4 Einheiten auf der Skala I nach rechts weiterschreiten (das ist ja der Sinn der Addition!); dies wird ohne Abzählen der Schritte dadurch ermöglicht, daß eine zweite Skala an der ersten entlanggeschoben werden kann.

Die Durchführung der Subtraktion $0,7 - 0,4 = 0,3$ ist als Umkehroperation der soeben ausgeführten Rechnung unmittelbar ver-

ständig. Man stellt der Zahl 0,7 auf Skala I die Zahl 0,4 auf Skala II gegenüber und liest als Resultat diejenige Zahl auf I ab, die der Nullmarke auf II gegenübersteht.

Denken wir uns nun in ganz entsprechender Weise zwei Papierstreifen III und IV, von denen jeder eine logarithmische (a bzw. b)

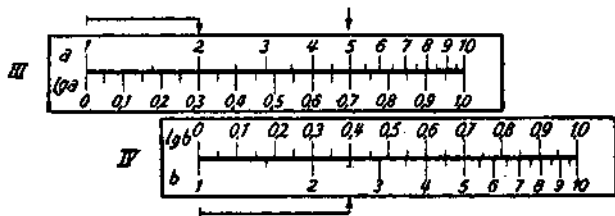


Fig. 73. Mechanische Multiplikation zweier Zahlen durch mechanische Addition ihrer Logarithmen

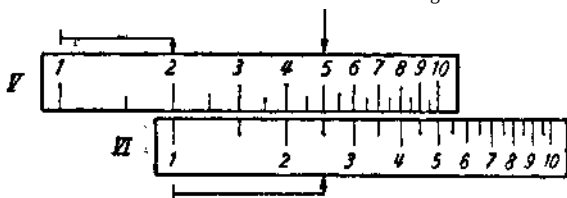


Fig. 74. Mechanische Multiplikation zweier Zahlen

und eine gewöhnliche Proportionalskala ($\lg a$ bzw. $\lg b$) in Form einer Doppelleiter besitzt, so aneinander gelegt, wie es Fig. 73 zeigt, so bedeutet diese Anordnung, daß wieder $0,3 + 0,4 = 0,7$ berechnet wurde. Es soll aber nach der Konstruktion der Skalen die Zahl 0,3 als Logarithmus einer Zahl $a = 2,0$ bzw. 0,4 als der Logarithmus einer Zahl $b = 2,5$ aufgefaßt werden. Die Addition der Logarithmen bedeutet aber eine Multiplikation der Numeri und daher muß die bei $\lg a = 0,7$ stehende Zahl $a = 5,0$ das Produkt $2,0 \cdot 2,5$ sein.

Die Proportionalteilungen $\lg a$ und $\lg b$ brauchen auf dem Papierstreifen gar nicht vorhanden zu sein. Stellt man die vereinfachten Skalen V und VI so einander gegenüber, wie es Fig. 74 zeigt, so bedeutet diese Stellung die Ausführung der Addition $\lg 2 + \lg 2,5$ oder, was dasselbe ist, der Multiplikation $2 \cdot 2,5 = 5$.

Auch die Division $5 : 2,5 = 2$ ist durch dieselbe gegenseitige Lage der Skalen erledigt, denn sie läßt sich zurückführen auf die Subtraktion der Logarithmen: $\lg 5 - \lg 2,5 = \lg \frac{5}{2,5} = \lg 2$.

Werden zwei logarithmische Teilungen so übereinander gezeichnet, daß die eine eine doppelt so große logarithmische Einheitslänge wie die andere aufweist, dann stehen sich auf der oberen und unteren Skala Zahlen gegenüber, von denen die eine das Quadrat der anderen ist. Ist die logarithmische Einheitslänge l_1 cm lang

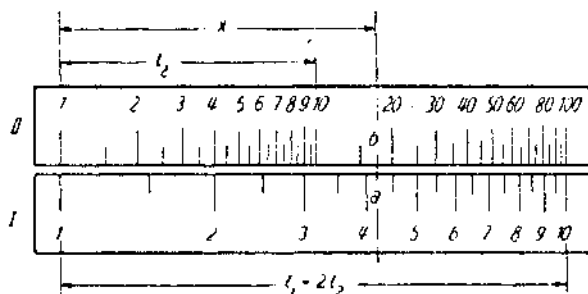


Fig. 75. Mechanisches Quadrieren einer Zahl

auf der Skala I und l_2 cm auf der Skala II, so gilt im vorliegenden Falle (Fig. 75)

$$l_1 = 2 l_2, \quad l_2 = \frac{1}{2} l_1.$$

Ein Teilstrich, der a cm vom Beginn der beiden Teilungen entfernt ist, stellt auf der Skala I eine Zahl a und auf der Skala II eine Zahl b dar, die durch die Gleichungen

$$\lg a = \frac{x}{l_1} = \frac{x}{2 l_2}; \quad \lg b = \frac{x}{l_2}$$

festgelegt werden. Eliminiert man x aus diesen beiden Gleichungen, so erhält man

$$\begin{aligned} 2 l_2 \lg a &= l_2 \lg b \\ 2 \lg a &= \lg b \\ \lg a^2 &= \lg b \\ a^2 &= b. \end{aligned}$$

Würde man noch eine dritte Skala III hinzunehmen, bei der die Länge der logarithmischen Einheit

$$l_3 = \frac{1}{3} l_1 = \frac{2}{3} l_2$$

ist, dann ständen auf den Skalen I und III Zahlen a und c einander gegenüber, für die die Beziehung

$$a^3 = c$$

gelten würde. Für die Zahlen b und c auf den Skalen II und III würde entsprechend

$$b^3 = c^2, \quad b = c^{2/3}, \quad c = b^{3/2}$$

gelten.

Eine solche Kombination von drei Skalen läßt sich also dazu benutzen, um Zahlen in die zweite und dritte (eventuell auch $2/3$

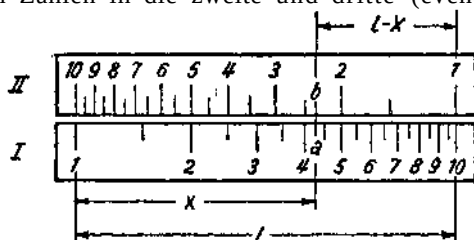


Fig. 76. Mechanische Ermittlung des reziproken Wertes einer Zahl

und 1,5.) Potenz zu erheben bzw. um Quadrat- und Kubikwurzeln zu ziehen.

Schließlich sei eine weitere Kombination zweier logarithmischen Skalen betrachtet, die dazu dient, zu jeder Zahl den reziproken Wert zu ermitteln. Hierbei werden zwei logarithmische Skalen verwendet, die einander gegenüberstehen und mit gleichen Einheitslängen l , jedoch gegenläufig, gezeichnet sind, wie es Fig. 76 zeigt.

Für irgendeinen Teilstrich, der auf den Skalen I und II die Zahlen a und b darstellt, gilt

$$\lg a = \frac{x}{l}, \quad \lg b = \frac{l-x}{l} = 1 - \frac{x}{l}.$$

Durch Eliminierung von x folgt daraus

$$\begin{aligned} l \cdot \lg a &= l(1 - \lg b) \\ \lg a + \lg b &= 1 = \lg 10 \\ \lg ab &= \lg 10 \\ ab &= 10 \\ b &= 10 \cdot \frac{1}{a}. \end{aligned}$$

Man kann bei einer solchen Skalenanordnung zu jeder Zahl a sofort das Zehnfache des reziproken Wertes $\frac{1}{a}$ und damit natürlich diesen selbst ablesen.

Konstruktion des Rechenschiebers und das Arbeiten mit ihm

Der logarithmische Rechenschieber oder Rechenstab ist ein Instrument, mit dem man unter Benutzung der im vorstehenden

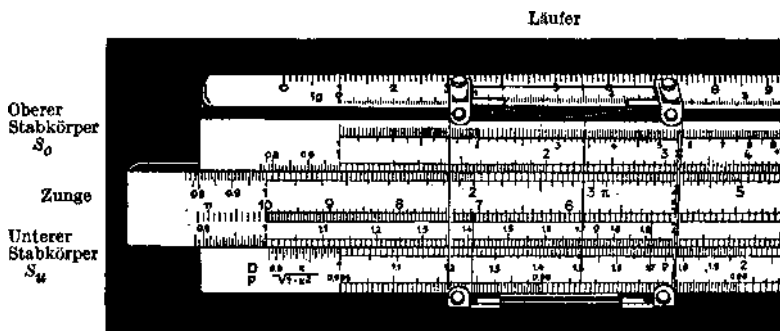


Fig. 77. Rechenschieber

besprochenen und einiger weiteren Skalenanordnungen gewisse Rechenoperationen schnell und bequem durchführen kann.

Er besteht aus einem geteilten Stabkörper S_o und S_u , einer beweglichen Zunge und einem durchsichtigen Läufer (siehe Fig. 77).

Es gibt verschiedene Rechenschiebersysteme, die gebräuchlichsten sind das System „Darmstadt“ und das System „Rietz“; sie unterscheiden sich voneinander durch Art und Anordnung der Skalen. Dieser Unterschied bezieht sich jedoch nur auf die seltener benutzten Teilungen, die Anordnung der Hauptskalen ist bei allen Rechenschiebern die gleiche.

Im übrigen werden zu den käuflichen Rechenschiebern von den Herstellerfirmen genaue Beschreibungen und Anleitungen geliefert, nach denen die Handhabung des Rechenstabes leicht eingeübt werden kann.

Die Rechenschieber normaler Ausführung sind etwa 30 cm lang und besitzen eine Reihe von Skalen, deren Anordnung sich aus der Fig. 78, die einen Rechenstab des Systems „Darmstadt“ darstellt, ergibt.

Auf dem unteren Stabkörper S_u befindet sich neben der sogenannten pythagoreischen Teilung P und der Sinus- und Tangens-

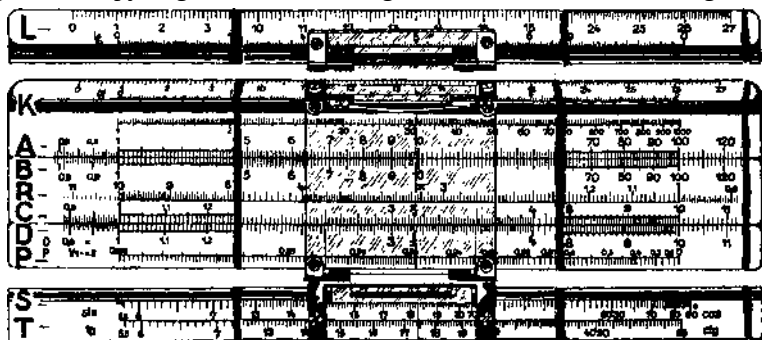


Fig. 78. Rechenschieber System „Darmstadt“

teilung (auf der geraden Unterkante) — auf die hier nicht eingegangen werden soll — eine logarithmische Teilung D mit der Einheitslänge 25 cm. Ihr gegenüber befindet sich auf der Zunge eine genau gleiche Teilung C . Außerdem ist hier eine reziproke (rückläufige logarithmische) Teilung R sowie eine logarithmische Teilung B mit der Einheitslänge 12,5 cm angebracht.

Die Rückseite der Zunge ist in der Regel ebenfalls mit Skalen versehen. So befindet sich beim System „Darmstadt“ hier die sogenannte Exponentialteilung, die aber im Rahmen dieses Buches nicht besprochen werden soll.

Der Skala B steht auf dem oberen Stabkörper S_o , die in gleicher Art geteilte Skala A gegenüber und es trägt S_o ferner eine kubische Teilung K (logarithmische Teilung mit der Einheitslänge $\frac{25}{3} = 8\frac{1}{3}$ cm), sowie auf der schrägen Oberkante, neben einer

zum Rechnen nicht benutzten cm-Teilung, die 25 cm lange gleichförmige Teilung L , die in Verbindung mit der Skala D unter Benutzung des Läufers zum Ablesen der dekadischen Logarithmen beliebiger Zahlen dient.

Die Durchführung von Multiplikationen und Divisionen sowie das Erheben von Zahlen in die zweite und dritte Potenz, das Ziehen der Quadrat- und Kubikwurzeln und die Auffindung des reziproken Wertes und des Logarithmus einer Zahl mit Hilfe des Rechenstabes dürften ohne weiteres auf Grund der oben durchgeführten theoretischen Erörterungen verständlich sein.

Will man z. B. die Zahlen 2 und 3 miteinander multiplizieren, so wird der Zahl 2 auf der Skala D die Zahl 1 auf Skala C gegenübergestellt und das Resultat 6 findet man auf 1), der Zahl 3 (auf C) gegenüberstehend. Will man hingegen $2 \cdot 3 \cdot 1,5$ rechnen, so geht man analog vor, nur liest man auf D nicht erst das Zwischenergebnis 6 ab, sondern fixiert es dadurch, daß man den Läuferstrich mit 3 auf Skala C zur Deckung bringt, dann die Zunge so weit durchschiebt, bis unter dem Läuferstrich wieder die Zahl 1 auf C steht und findet dann das Endergebnis 9 auf D unter 1,5 auf Skala C .

Es kann leicht vorkommen, daß bei einer Multiplikation die Skala nicht ausreicht, um das Endergebnis nach obiger Vorschrift abzulesen, weil sie nur die Zahlen 1 bis 10 enthält. Hat man z. B. $3 \cdot 5$ auszurechnen, so müßte man 1 (C) auf 3 (D) stellen und auf D die Zahl ablesen, die unter 5 (C) steht. Die Skala D reicht aber gar nicht so weit. Um zum Ergebnis zu gelangen, benutzt man die Tatsache, daß eine logarithmische Teilung im Bereich von 10 bis 100 genau so aussieht wie zwischen 1 und 10. Man denkt sich also Skala D durch eine gleiche nach rechts hin fortgesetzt. Es würde dann 10 (C) gegenüber 30 (D) stehen und die Lage der Zunge der erweiterten Skala D gegenüber würde dieselbe sein wie diejenige, bei der die Zunge so eingestellt ist, daß 10 (C) der Zahl 3 auf Skala D gegenübersteht. Zu 5 (C) findet man bei dieser Zungenstellung auf D den Wert 1,5, der aber wegen des Durchschiebens der Zunge das Zehnfache, nämlich 15 bedeutet.

Man erkennt an diesem Beispiel, daß der Rechenschieber zwar die einzelnen Ziffern der Ergebniszahl, nicht aber die Stellung des Dezimalkommas liefert. Daher muß die Größenordnung des

erwarteten Resultates stets durch eine Überschlagsrechnung abgeschätzt werden.

Eine Division wird in sinngemäßer Abwandlung des Multiplikationsverfahrens so durchgeführt, daß man dem Dividendus auf D den Divisor auf C gegenüberstellt und den Quotienten auf D gegenüber 1 (C) oder 10 (C) abliest.

Besitzt der Rechenschieber eine reziproke Skala R , so läßt sich eine Division als Multiplikation mit dem reziproken Wert durchführen. Dem Dividendus auf D wird unter Benutzung des Läufers die Zahl 1 auf R gegenübergestellt und man findet den Quotienten auf D an derselben Stelle, bei der auf R der Divisor steht.

Die großen Vorteile des Rechnens mit dem Rechenschieber treten besonders deutlich zutage, wenn mehrere Multiplikationen und Divisionen gleichzeitig durchzuführen sind. Die Benutzung des Rechenstabes bietet in diesem Falle deswegen große Vorteile, weil alle Zwischenergebnisse übersprungen werden können. Besonders rasch kommt man zum Ergebnis — weil man dabei einen Teil der Durchschiebungen der Zunge spart —, wenn man Multiplikationen und Divisionen abwechselnd durchführt, d. h. eine Aufgabe von der Art $\frac{3,6 \cdot 5,5 \cdot 1,8}{7,2 \cdot 4,5}$ so löst, wie nachstehendes Schema es andeutet

$$3,6 : 7,2 \cdot 5,5 : 4,5 \cdot 1,8 .$$

Bei der Durchführung von Multiplikationen und Divisionen kann man statt des Skalenpaares C und D auch die beiden Teilungen A und B benutzen; daß man die beiden ersteren vorzieht, liegt daran, daß bei ihnen die logarithmische Einheitslänge doppelt so groß wie bei A und B ist. Daher ist der Ablesefehler gegenüber demjenigen, der bei Verwendung der Skalen A und B entsteht, nur halb so groß.

Zum Quadrieren und Ziehen der Quadratwurzel werden die Skalen A und D unter Verwendung des Läuferstriches benutzt. Die Berechnung der dritten Potenz und der dritten Wurzel geschieht entsprechend mit Hilfe der Skalen D und K .

Beim Radizieren muß beachtet werden, daß die Zahl, aus der die Wurzel gezogen werden soll, so dargestellt wird, daß sie als Produkt einer neuen Zahl und einer passenden Zehnerpotenz erscheint.

Hat man z. B. die Quadratwurzel aus 625 zu ziehen, so schreibt man diese Zahl als $6,25 \cdot 10^2$ und die Wurzel daraus ist $\sqrt{6,25 \cdot 10}$. Man bringt den Läuferstrich mit 6,25 auf A zur Deckung und liest auf D unter dem Strich 2,5 ab. Das Ergebnis lautet daher $2,5 \cdot 10 = 25$. Wenn man dagegen $\sqrt[3]{6250}$ zu berechnen hat, so ist $\sqrt[3]{6250} = \sqrt[3]{62,5 \cdot 10^2} = \sqrt[3]{62,5 \cdot 10}$. Jetzt wird der Läuferstrich auf 62,5 (Skala A) eingestellt und 7,91 auf D abgelesen. Das Resultat ergibt sich also zu 79,1.

Beim Ziehen der dritten Wurzel wird die Zahl entsprechend in zwei Faktoren, von denen der eine 10^{3n} (n ganze Zahl) ist, aufgespalten und dann analog wie oben verfahren.

Es ist selbstverständlich nicht möglich, im Rahmen dieses Buches auf sämtliche Rechenmöglichkeiten, die ein Rechenschieber bietet, einzugehen. Mit den oben angegebenen ist das Anwendungsgebiet dieses mathematischen Instrumentes nur gestreift.

Ein Spezialrechenschieber für Chemiker

Neben den Rechenschiebersystemen, die für die Zwecke einer möglichst vielseitigen Anwendung des Rechenstabes ausgearbeitet sind, gibt es auch solche, die einem speziellen, eng begrenzten Zwecke dienen.

Als Beispiel für einen solchen Spezialrechenschieber mag derjenige dienen, mit dessen Hilfe die Auswertung chemischer Analysen vorgenommen werden kann. Fig. 79 zeigt in teilweiser Darstellung diesen Rechenstab. Die Skalen C und D entsprechen denjenigen des allgemeinen Schiebers, auf den Skalen A und B dagegen sind statt der Zahlen nur einzelne Teilstriche angebracht, die durch ihre Lage die Molekulargewichte einer Reihe von chemischen Verbindungen oder für die Analyse wichtiger Gruppen anzeigen. Auf der Skala A erkennt man in Fig. 79 z. B. die Bezeichnungen Sr, SiO_4 , K_2O und H_2SO_4 , die zu Teilstrichen gehören, die die abgerundeten Atom- bzw. Molekulargewichte 87,6, 92,1, 94,2 und 98,1 fixieren. Die Skala A trägt die Einprägung „gesucht“, die Skala B — „gefunden“ (in der Figur nicht sichtbar).

Wird bei einer chemischen Analyse z. B. Brom durch Fällung von AgBr bestimmt, wobei der Niederschlag 1,500 g wiegt, so

berechnet man die darin enthaltene Brommenge dadurch, daß man dem Teilstrich Br auf der „gesucht“-Skala den Teilstrich AgBr auf der „gefunden“-Skala gegenüberstellt (vgl. Fig. 79) und auf

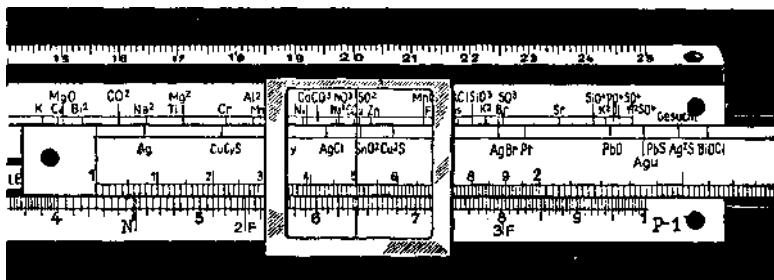


Fig. 79. Spezialrechensehieber für Chemiker

Skala D diejenige Zahl abliest, der gegenüber auf C der Wert der Auswaage steht. Man findet so, daß in 1,500 g AgBr 637 mg Br enthalten sind. Die Genauigkeit dieser Rechnung ist selbstverständlich nicht so groß wie bei Benutzung der fünfstelligen Logarithmentafel, reicht aber in vielen Fällen vollkommen aus.

C. Die Exponentialfunktion

18. Darstellung und Differentiation der Exponentialfunktion

Vor längerer Zeit untersuchte Arrhenius die relative Zähigkeit n_{rel} wässriger Lösungen starker Elektrolyte bei konstanter Temperatur und fand, daß sie sich in einem gewissen Bereich als Funktion der Konzentration c darstellen läßt in der Form

$$\eta_{\text{rel}} = K^c,$$

wobei K eine den Elektrolyt charakterisierende Konstante bedeutet.

Die Eigenschaften dieser Funktion, die in allgemeiner mathematischer Schreibweise

(26)

$$y = a^x$$

lautet, wollen wir im folgenden untersuchen.

Ist y durch die Gl. (26) gegeben, wenn a irgendeine positive Zahl größer als 1 bedeutet, so nennt man eine solche Funktion allgemeine Exponentialfunktion.

Zeichnen wir uns diese Funktion für die Werte $a = 2$, $a = 3$, $a = 4$ usw., so erhalten wir eine in Fig. 80 dargestellte Kurvenschar. Sämtliche Kurven schneiden die Ordinatenachse im Abstände 1 von der x-Achse, denn für jedes a ist $a^0 = 1$. Die Steigung dieser Kurven nimmt mit wachsendem x -Wert zu, und es ist bemerkenswert, daß es unter dieser Kurvenschar eine Kurve gibt, deren Steigung in jedem Punkte zahlenmäßig gleich dem jeweiligen Ordinatenwert ist, bei der also die Gleichung gilt:

$$\frac{dy}{dx} = y.$$

Diese Kurve ist diejenige, bei der a gerade den Wert

$$e = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{1}{n}\right)^n = 2,718 \dots$$

besitzt. Wir wollen das im folgenden beweisen und damit gleichzeitig das Differenzieren der Exponentialfunktion $y = e^x$ lernen.

Logarithmiert man die Gleichung

$$y = e^x$$

zur Basis e , so folgt

$$\ln y = x.$$

Denken wir uns jetzt x als abhängige und y als unabhängige Variable, schreiben also $x = \ln y$, und bilden $\frac{dx}{dy}$, so erhalten wir

$$\frac{dx}{dy} = \frac{1}{y}$$

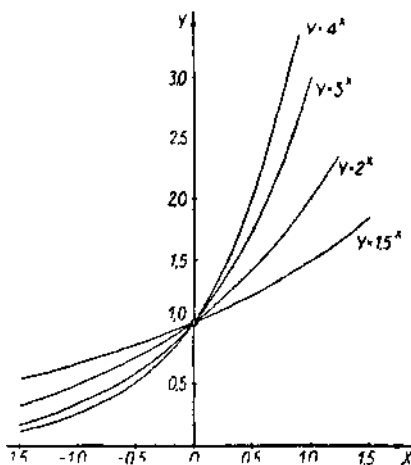


Fig. 80. Graphische Darstellung der Funktion $y = a^x$

oder unter Verwendung der Umkehrregel

$$\frac{dy}{dx} = \frac{1}{\frac{dx}{dy}} = y,$$

und da $y = e^x$ ist, ist damit

$$\frac{dy}{dx} = e^x$$

$$\boxed{\frac{de^x}{dx} = e^x},$$

womit gezeigt ist, daß das Ableiten der Exponentialfunktion wiederum die Funktion selbst ergibt. Man kann demnach die Funktion $y = e^x$ beliebig oft differenzieren, und immer wieder erhält man die ursprüngliche Funktion.

Nachdem wir das wissen, ist auch das Differenzieren von $y = a^x$ nicht schwierig, denn es ist

$$(27) \quad y = a^x = e^{\ln a \cdot x},$$

was man sofort als richtig erkennt, wenn man auf beiden Seiten der Gleichung den natürlichen Logarithmus bildet. Es ist dann nämlich

$$y = e^{\ln a \cdot x},$$

$$\ln y = \ln a \cdot x = x \cdot \ln a = \ln a^x,$$

$$y = a^x.$$

Unter Anwendung der Kettenregel erhält man aus Gl. (27)

$$\frac{dy}{dx} = \frac{da^x}{dx} = \frac{de^{x \ln a}}{dx} = e^{x \ln a} \cdot \ln a = \ln a \cdot a^x.$$

$$\boxed{\frac{da^x}{dx} = \ln a \cdot a^x}.$$

Es ist also auch die allgemeine Exponentialfunktion beliebig oft differenzierbar, nur ist hier die Steigung nicht gleich dem Ordinatenwert, sondern ihm proportional. Der Proportionalitätsfaktor ist der natürliche Logarithmus der Grundzahl.

Die Exponentialfunktion ist neben der geraden Linie die wichtigste Funktion für die Naturwissenschaften, und daher wollen wir sie und einige ihrer Abkömmlinge eingehender betrachten.

Tabelle 6

x	ex	e^{-x}	x	ex	e^{-x}	x	ex	e^{-x}
0,00	1,000	1,0000	0,40	1,492	0,6703	0,80	2,226	0,4493
0,01	1,010	0,9900	0,41	1,507	0,6637	0,81	2,248	0,4449
0,02	1,020	0,9802	0,42	1,522	0,6570	0,82	2,271	0,4404
0,03	1,030	0,9704	0,43	1,537	0,6505	0,83	2,293	0,4360
0,04	1,041	0,9608	0,44	1,553	0,6440	0,84	2,316	0,4317
0,05	1,051	0,9512	0,45	1,568	0,6376	0,85	2,340	0,4274
0,06	1,062	0,9418	0,46	1,584	0,6313	0,86	2,363	0,4232
0,07	1,073	0,9324	0,47	1,600	0,6250	0,87	2,387	0,4190
0,08	1,083	0,9231	0,48	1,616	0,6188	0,88	2,411	0,4148
0,09	1,094	0,9139	0,49	1,632	0,6126	0,89	2,435	0,4107
0,10	1,105	0,9048	0,50	1,649	0,6065	0,90	2,460	0,4066
0,11	1,116	0,8958	0,51	1,665	0,6005	0,91	2,484	0,4025
0,12	1,127	0,8869	0,52	1,682	0,5945	0,92	2,509	0,3985
0,13	1,139	0,8781	0,53	1,699	0,5886	0,93	2,535	0,3946
0,14	1,150	0,8694	0,54	1,716	0,5827	0,94	2,560	0,3906
0,15	1,162	0,8607	0,55	1,733	0,5769	0,95	2,586	0,3867
0,16	1,174	0,8521	0,56	1,751	0,5712	0,96	2,612	0,3829
0,17	1,185	0,8437	0,57	1,768	0,5655	0,97	2,638	0,3791
0,18	1,197	0,8353	0,58	1,786	0,5599	0,98	2,664	0,3753
0,19	1,209	0,8270	0,59	1,804	0,5543	0,99	2,691	0,3716
0,20	1,221	0,8187	0,60	1,822	0,5488	1,00	2,718	0,3679
0,21	1,234	0,8106	0,61	1,840	0,5434	1,10	3,004	0,3329
0,22	1,246	0,8025	0,62	1,859	0,5379	1,20	3,320	0,3012
0,23	1,259	0,7945	0,63	1,878	0,5326	1,30	3,669	0,2725
0,24	1,271	0,7866	0,64	1,896	0,5273	1,40	4,055	0,2466
0,25	1,284	0,7788	0,65	1,916	0,5220	1,50	4,482	0,2231
0,26	1,297	0,7711	0,66	1,935	0,5169	1,60	4,953	0,2019
0,27	1,310	0,7634	0,67	1,954	0,5117	1,70	5,474	0,1827
0,28	1,323	0,7558	0,68	1,974	0,5066	1,80	6,050	0,1653
0,29	1,336	0,7483	0,69	1,994	0,5016	1,90	6,686	0,1496
0,30	1,350	0,7408	0,70	2,014	0,4966	2,00	7,389	0,1353
0,31	1,363	0,7334	0,71	2,034	0,4916	2,10	8,166	0,1225
0,32	1,377	0,7261	0,72	2,054	0,4868	2,20	9,025	0,1108
0,33	1,391	0,7189	0,73	2,075	0,4819	2,30	9,974	0,1003
0,34	1,405	0,7118	0,74	2,096	0,4771	2,40	11,023	0,0907
0,35	1,419	0,7047	0,75	2,117	0,4724	2,50	12,182	0,0821
0,36	1,433	0,6977	0,76	2,138	0,4677	2,60	13,464	0,0743
0,37	1,448	0,6907	0,77	2,160	0,4630	2,70	14,880	0,0672
0,38	1,462	0,6839	0,78	2,181	0,4584	2,80	16,445	0,0608
0,39	1,477	0,6771	0,79	2,203	0,4538	2,90	18,174	0,0550

Tabelle 6 (Fortsetzung)

x	e^x	e^{-x}	x	e^x	e^{-x}	x	e^x	e^{-x}
3,00	20,086	0,0498	4,00	54,60	0,0183	5,00	148,41	0,0067
3,10	22,20	0,0450	4,10	60,34	0,0166	5,10	164,0	0,0061
3,20	24,53	0,0408	4,20	66,69	0,0150	5,20	181,3	0,0055
3,30	27,11	0,0369	4,30	73,70	0,0136	5,30	200,3	0,0050
3,40	29,96	0,0334	4,40	81,45	0,0123	5,40	221,4	0,0045
3,50	33,12	0,0302	4,50	90,02	0,0111	5,50	244,7	0,0041
3,60	36,60	0,0273	4,60	99,48	0,0101	5,60	270,4	0,0037
3,70	40,45	0,0247	4,70	109,95	0,0091	5,70	298,9	0,0034
3,80	44,70	0,0224	4,80	121,51	0,0082	5,80	330,3	0,0030
3,90	49,40	0,0202	4,90	134,29	0,0074	5,90	365,0	0,0027

Da $e = 2,718 \dots$ irrational ist, läßt sich $y = e^x$ nicht durch einfaches Potenzieren berechnen. Die Ermittelung der Werte e^x durch Reihenentwicklung werden wir später (S. 185) kennenlernen. Die Tabelle 6 enthält die Werte e^x für positive und negative x -Werte. So ist z. B. $e^{+0,29} = 1,336$ und $e^{-0,29} = 0,7483$. Zwischenwerte können durch Interpolation gewonnen werden. Sind die Tabellenabstände für eine lineare Interpolation zu groß, so kann man die Zwischenwerte erhalten, wenn man berücksichtigt, daß $e^{a+b} = e^a \cdot e^b$ ist.

Es sei beispielsweise zu berechnen $e^{1,45}$. Es ist dann

$$e^{1,45} = e^{1,40+0,05} = e^{1,40} \cdot e^{0,05} = 4,055 \cdot 1,051 = 4,263.$$

Die Funktion $y = e^x$ steigt monoton; sie besitzt keine Extremwerte und Wendepunkte, da

$$\frac{dy}{dx} = \frac{d^2 y}{dx^2} = e^x$$

Mir keinen endlichen Wert von x zu Null wird. Die negative x -Achse ist Asymptote ($y \rightarrow 0$ für $x \rightarrow -\infty$). Negative Werte besitzt die Funktion nicht, da sich durch Potenzieren einer positiven Zahl nur positive Werte ergeben können. Für negative x -Werte ist e^x stets ein positiver echter Bruch, da z. B. $e^{-2} = \frac{1}{e^2}$ ist und e^0 ja den Wert 1 besitzt.

Lautet die Funktionsgleichung allgemein

$$y = a e^{bx},$$

o ändert sich am Typus der Kurve nichts. Es ist nur jede Ordinate a -mal so groß, wie bei $y = e^{bx}$ und der Unterschied dieser Funktion gegenüber $y = e^x$ liegt in erster Linie in der abgeänderten Steigung, denn

$$\frac{dy}{dx} = \frac{d(a \cdot e^{bx})}{dx} = a b e^{bx} = b y.$$

Die positive Exponentialfunktion tritt verhältnismäßig selten auf — die Gleichung von Arrhenius für die Zähigkeit (S. 118) ist nur ein Näherungsgesetz —, wichtiger sind kombinierte Ausdrücke, die z. B. in der Thermodynamik oder in der Reaktionskinetik eine Rolle spielen. Zwei solche Ausdrücke wollen wir betrachten und sie zu einer Differentiationsübung benutzen.

Die Quantentheorie liefert für die Molwärme bei konstantem Volumen C_v eines zweiatomigen Gases, etwa HCl, den Ausdruck

$$C_v = \frac{5}{2} R + \frac{d}{dT} \left(\frac{R\Theta}{e^{\frac{\Theta}{T}} - 1} \right) = \frac{5}{2} R + R\Theta \frac{d}{dT} \left(e^{\frac{\Theta}{T}} - 1 \right)^{-1}$$

Dabei bedeuten: R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur und Θ die sogenannte charakteristische Temperatur, eine Stoffkonstante.

Unter Anwendung der Kettenregel finden wir für C_v

$$C_v = \frac{5}{2} R - R\Theta \left(e^{\frac{\Theta}{T}} - 1 \right)^{-2} \cdot e^{\frac{\Theta}{T}} \cdot \left(-\frac{\Theta}{T^2} \right) = R \left[\frac{5}{2} + \frac{\left(\frac{\Theta}{T} \right)^2 e^{\frac{\Theta}{T}}}{\left(e^{\frac{\Theta}{T}} - 1 \right)^2} \right].$$

Die nach dieser Gleichung berechneten Werte von C_v stimmten für HCl gut mit dem Experiment überein.

19. Produkt- und Quotientenregel

Ein weiteres Differentiationsbeispiel wollen wir der chemischen Kinetik entnehmen.

Bei einem monomolekularen Zerfall mit autokatalytischer Beschleunigung (eine solche Reaktion liegt beim thermischen Zerfall von Ag_2O vor, wobei das entstandene Silber als Katalysator wirkt) nimmt die zerfallene Menge der Ausgangssubstanz zeitlich nach

einer recht komplizierten Gleichung zu. Bedeutet x die in der Zeit t zerfallene Menge, so lautet die Gleichung

$$(28) \quad x = \frac{a k_u [e^{(a k + k_u) t} - 1]}{a k + k_u e^{(a k + k_u) t}},$$

oder, wenn wir zur Abkürzung $a k_u \equiv A$, $a k \equiv B$ und $k_u \equiv C$ setzen,

$$(29) \quad x = \frac{A [e^{(B+C)t} - 1]}{B + C e^{(B+C)t}}.$$

A , B und C sind hierbei Konstanten, denn a ist die Anfangsmenge der zerfallenden Substanz, k_u und k die sogenannten Geschwindigkeitskonstanten des unkatalysierten und des katalysierten Reaktionsanteiles.

Unter der Reaktionsgeschwindigkeit versteht man nun den ersten Differentialquotienten der umgesetzten Menge (oder auch der Konzentration) nach der Zeit. Wir wollen diese Größe für den autokatalytisch beschleunigten Zerfall durch Differentiation des Ausdruckes (29) berechnen.

Wie man erkennt, wird x dargestellt durch den Quotienten zweier Funktionen, nämlich

$$u = e^{(B+C)t} - 1 \quad \text{und} \quad v = B + C e^{(B+C)t};$$

A ist nur ein konstanter Faktor.

Wie differenziert man aber einen Ausdruck, der in allgemeiner Form

$$y = \frac{u(x)}{v(x)}$$

lautet?

Wir führen ihn zurück auf

$$y = u(x) \cdot [v(x)]^{-1}$$

und haben uns also allgemeiner die Frage nach der Differentiation eines Produktes zweier Funktionen Vorzulegen.

Ist

$$y = u(x) \cdot v(x),$$

so erhält man durch Logarithmieren

$$\ln y = \ln u + \ln v,$$

y , u und v sind hierbei Funktionen von x . Unter Anwendung der Kettenregel lassen sich $\ln y$, $\ln u$ und $\ln v$ nach x differenzieren. Man erhält

$$\begin{aligned}\frac{d \ln y}{dx} &= \frac{d \ln u}{dx} + \frac{d \ln v}{dx}, \\ \frac{1}{y} \cdot \frac{dy}{dx} &= \frac{1}{u} \cdot \frac{du}{dx} + \frac{1}{v} \cdot \frac{dv}{dx}, \\ \frac{dy}{dx} &= \frac{y}{u} \cdot \frac{du}{dx} + \frac{y}{v} \cdot \frac{dv}{dx} = \frac{u \cdot v}{u} \cdot \frac{du}{dx} + \frac{u \cdot v}{v} \cdot \frac{dv}{dx} = v \frac{du}{dx} + u \frac{dv}{dx},\end{aligned}$$

$$\boxed{\frac{d(uv)}{dx} = v \frac{du}{dx} + u \frac{dv}{dx}} \quad \text{oder kürzer} \quad \boxed{(uv)' = u'v + v'u}.$$

Ein Funktionsprodukt wird also differenziert, indem man die Ableitung des einen Faktors mit dem zweiten multipliziert und dazu das Produkt aus der Ableitung des zweiten Faktors mit dem ersten addiert.

Ist

$$y = u(x) \cdot v(x) \cdot w(x)$$

als Produkt dreier Funktionen gegeben, so findet man in gleicher Weise

$$y' = u'vw + v'u w + w'u v.$$

Bei dem Quotienten zweier Funktionen kann man ganz entsprechend verfahren oder man kann die Regel von der Differentiation eines Produktes in Verbindung mit der Kettenregel benutzen, um die Ableitung zu finden. Letzteres wollen wir tun.

Es sei

$$y = \frac{u}{v} \quad \text{oder auch} \quad y = u \cdot v^{-1}.$$

Nach der Produktregel erhält man dann

$$y' = u' \cdot v^{-1} + u \cdot (v^{-1})' = \frac{u'}{v} - u \cdot \frac{1}{v^2} \cdot v'.$$

Auf den gemeinsamen Nenner gebracht, lautet das Ergebnis

$$\boxed{y' = \left(\frac{u}{v}\right)' = \frac{u'v - v'u}{v^2}}.$$

Bevor wir aber zu unserer eigentlichen Aufgabe zurückkehren, wollen wir zur Übung obiger Regeln zwei einfache Beispiele differenzieren.

$$1. y = x^3 \cdot \ln x,$$

$$2. y = \frac{\ln x}{x^2},$$

$$\frac{dy}{dx} = 3x^2 \cdot \ln x + x^3 \cdot \frac{1}{x},$$

$$\frac{dy}{dx} = \frac{\frac{1}{x} \cdot x^2 - 2x \ln x}{x^4},$$

$$\frac{dy}{dx} = x^2 (3 \ln x + 1),$$

$$\frac{dy}{dx} = \frac{1 - 2 \ln x}{x^3}$$

Nun kehren wir zurück zu unserem autokatalytisch beschleunigten Ag₂O-Zerfall.

Die zerfallene Menge als Funktion der Zeit war gegeben als

$$x = \frac{A [e^{(B+C)t} - 1]}{B + C e^{(B+C)t}}.$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit x finden wir durch Benutzung der Quotientenregel in Verbindung mit der Kettenregel

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= \dot{x} = \\ &= \frac{A(B+C) e^{(B+C)t} \cdot [B + C e^{(B+C)t}] - A[e^{(B+C)t} - 1] \cdot C(B+C) e^{(B+C)t}}{[B + C e^{(B+C)t}]^2} \\ &= \frac{A(B+C) e^{(B+C)t} \cdot [B + C e^{(B+C)t} - C e^{(B+C)t} + C]}{[B + C e^{(B+C)t}]^2}, \\ \dot{x} &= \frac{A(B+C)^2 e^{(B+C)t}}{[B + C e^{(B+C)t}]^2}. \end{aligned}$$

Führen wir statt der Abkürzungen die ursprünglichen Konstanten ein, so erhalten wir

$$\dot{x} = \frac{a k_u (a k + k_u)^2 e^{(a k + k_u)t}}{[a k + k_u e^{(a k + k_u)t}]^2}.$$

Eine autokatalytisch beschleunigte Reaktion verläuft zunächst langsam, weil der beschleunigende Katalysator sich erst bilden muß. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt dann infolge der Katalysatorbildung zu, um schließlich, wenn die Ausgangssubstanz

merklich verbraucht ist, wieder abzufallen. Die Reaktionsgeschwindigkeit besitzt also ein Maximum, und wir wollen feststellen, nach welcher Zeit der rascheste Ablauf der Reaktion eintritt.

Um das zu ermitteln, müssen wir nach der bereits besprochenen Theorie der Extremwerte $\frac{d\dot{x}}{dt} \equiv \ddot{x}$ gleich Null setzen.

$$\ddot{x} \equiv \frac{d\dot{x}}{dt} = \frac{A(B+C)^2 \cdot (B+C) e^{(B+C)t} \cdot [B+C e^{(B+C)t}]^2}{[B+C e^{(B+C)t}]^4} - \frac{A(B+C)^2 \cdot e^{(B+C)t} \cdot 2 \cdot [B+C e^{(B+C)t}] \cdot C \cdot (B+C) e^{(B+C)t}}{[B+C e^{(B+C)t}]^4}$$

Wir klammern $A(B+C)^2 e^{(B+C)t} [B+C e^{(B+C)t}]$ aus und erhalten

$$\ddot{x} = \frac{A(B+C)^2 [B+C e^{(B+C)t}] e^{(B+C)t} \cdot \{B-C e^{(B+C)t}\}}{[B+C e^{(B+C)t}]^4}$$

x wird zu Null, wenn die geschweifte Klammer verschwindet, da die anderen Faktoren im Zähler nicht gleich Null sein können.

Es ist also, wenn t_m die Zeit ist, nach der die maximale Reaktionsgeschwindigkeit erreicht ist,

$$B - C e^{(B+C)t_m} = 0,$$

$$B = C e^{(B+C)t_m},$$

$$\frac{B}{C} = e^{(B+C)t_m},$$

$$\ln \frac{B}{C} = (B+C)t_m,$$

$$t_m = \frac{\ln \frac{B}{C}}{B+C}$$

oder, nach Einsetzen der ursprünglichen Größen,

$$t_m = \frac{\ln \frac{a k}{k_u}}{a k + k_u}.$$

Reaktion ($t = 0$) ab, und zwar zunächst rasch, dann immer langsamer, entsprechend dem Verlauf der Kurve $y = e^{-x}$.

Streckung einer Exponentialkurve zu einer Geraden auf Exponentiaipapier

Wie kann man auf Grund von Beobachtungswerten schnell feststellen, ob die obige Reaktion wirklich nach der angegebenen Gleichung abläuft? Zeichnen wir c als Funktion von t in einem Koordinatensystem auf, so läßt sich nicht entscheiden, ob die gezeichnete Kurve wirklich eine Exponentialfunktion und nicht vielleicht, eine Hyperbel oder eine andere ähnliche Kurve ist. Wenn wir durch passende Verzerrung der Maßstäbe auf den Koordinatenachsen es erreichen könnten, daß die Exponentialfunktion zu einer Geraden gestreckt wird, so ließe sich die gesuchte Entscheidung leicht fällen, denn die Gerade ist von allen anderen Kurven zu unterscheiden.

Die Eigenschaft, eine Exponentialfunktion zu einer Geraden zu strecken, besitzt das einfach logarithmische Papier.

Logarithmieren wir

$$(30) \quad y = a e^{-bx},$$

so erhalten wir

$$\ln y = \ln a - bx$$

oder

$$2,3 \lg y = 2,3 \lg a - bx,$$

$$\lg y = \lg a - \frac{b}{2,3} \cdot x.$$

Trägt man also in einem Koordinatensystem auf der Abszissenachse die x -Werte, auf der gleichmäßig geteilten Ordinatenachse $\lg y$ auf, so erhält man, falls zwischen y und x die Beziehung (30) besteht, eine Gerade mit der Neigung $-\frac{b}{2,3}$ und dem Ordinatenachsenabschnitt $\lg a$, wenn die Einheitslängen auf den beiden Achsen gleich groß gewählt worden sind.

Dasselbe leistet aber auch ein Koordinatenpapier mit gleichmäßig geteilter x -Achse und logarithmisch geteilter y -Achse, also unser einfach logarithmisches oder Exponentiaipapier. Nur sind

Die Werte $y = e^{-x}$ können der Tab. 6 entnommen werden; für positive Werte in der Spalte e^{-x} , für negative x -Werte in der Spalte e^x . So hat z. B. e^{-x} für $x = 0,20$ den Wert 0,8187, für $x = -0,20$ ist $e^{-(-0,20)} = e^{+0,20} = 1,221$.

Für den Chemiker ist $y = ae^{-bx}$ insofern von größerer Bedeutung, als diese Funktion den zeitlichen Ablauf einer sogenannten Reaktion erster Ordnung beschreibt. Zu Reaktionen dieser Art

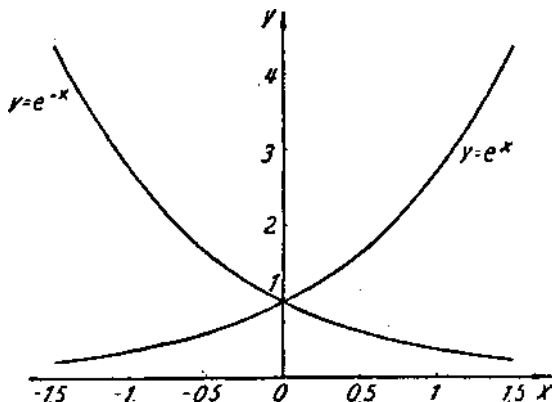
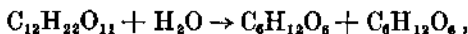


Fig. 81. Graphische Darstellung der Funktionen $y = e^x$ und $y = e^{-x}$

gehört z. B. die Rohrzuckerinversion. Löst man Rohrzucker in sehr viel Wasser, so wandelt er sich in Dextrose und Lävulose um nach der Gleichung



wenn H^+ -Ionen anwesend sind, die katalytisch wirken.

Bedeutet c_0 die Anfangskonzentration, c die Konzentration des Rohrzuckers nach einer Zeit t seit Beginn der Umsetzung, und k eine Konstante, so wird der Ablauf der Reaktion beschrieben durch die Gleichung

$$c = c_0 e^{-kt}.$$

Den Reaktionsverlauf verfolgt man durch Messung der sich zeitlich ändernden optischen Drehung der Zuckerlösung. Die Konzentration des Rohrzuckers nimmt vom Werte c_0 zu Beginn der

Reaktion ($t = 0$) ab, und zwar zunächst rasch, dann immer langsamer, entsprechend dem Verlauf der Kurve $y = e^{-x}$

Streckung einer Exponentialkurve zu einer Geraden auf Exponentialpapier

Wie kann man auf Grund von Beobachtungswerten schnell feststellen, ob die obige Reaktion wirklich nach der angegebenen Gleichung abläuft? Zeichnen wir c als Funktion von t in einem Koordinatensystem auf, so läßt sich nicht entscheiden, ob die gezeichnete Kurve wirklich eine Exponentialfunktion und nicht vielleicht, eine Hyperbel oder eine andere ähnliche Kurve ist. Wenn wir durch passende Verzerrung der Maßstäbe auf den Koordinatenachsen es erreichen könnten, daß die Exponentialfunktion zu einer Geraden gestreckt wird, so ließe sich die gesuchte Entscheidung leicht fällen, denn die Gerade ist von allen anderen Kurven zu unterscheiden.

Die Eigenschaft, eine Exponentialfunktion zu einer Geraden zu strecken, besitzt das einfach logarithmische Papier.

Logarithmieren wir

$$(30) \quad y = a e^{-bx},$$

so erhalten wir

$$\ln y = \ln a - bx$$

oder

$$2,3 \lg y = 2,3 \lg a - bx,$$

$$\lg y = \lg a - \frac{b}{2,3} \cdot x.$$

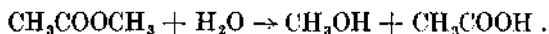
Trägt man also in einem Koordinatensystem auf der Abszissenachse die x -Werte, auf der gleichmäßig geteilten Ordinatenachse $\lg y$ auf, so erhält man, falls zwischen y und x die Beziehung (30) besteht, eine Gerade mit der Neigung $-\frac{b}{2,3}$ und dem Ordinatenachsenabschnitt $\lg a$, wenn die Einheitslängen auf den beiden Achsen gleich groß gewählt worden sind.

Dasselbe leistet aber auch ein Koordinatenpapier mit gleichmäßig geteilter x -Achse und logarithmisch geteilter y -Achse, also unser einfach logarithmisches oder Exponentialpapier. Nur sind

jetzt, im Gegensatz zur Darstellung einer logarithmischen Funktion (S. 101), die Achsen vertauscht.

Wir wollen die Verwendung des Exponentialpapiers an einem praktischen Zahlenbeispiel erläutern.

Ester werden durch Wasser hydrolysiert, wie z. B. Methylacetat;



Nimmt man stark verdünnte Lösungen, so verläuft die Esterhydrolyse ähnlich wie die Zuckerinversion als Reaktion erster Ordnung. Sie wird durch Säuren katalytisch beschleunigt, und da sich bei der Hydrolyse neben Alkohol auch Säure bildet, beschleunigt die Reaktion sich selbst durch eine Autokatalyse (siehe S. 123). Setzt man aber von vornherein der wässrigen Esterlösung eine größere Menge einer starken Säure hinzu, so spielt die während der Reaktion entstehende Säure für die Katalyse keine Rolle, und der Reaktionsverlauf ist von erster Ordnung.

Man verfolgt den Reaktionsablauf durch Beobachtung des Konzentrationsanstieges der gebildeten Essigsäure. Von Zeit zu Zeit werden dem Reaktionsgefäß gleiche Mengen, in unserem Beispiele je 2 cm³, des Reaktionsgemisches entnommen und mit 0,1 n NaOH (Phenolphthalein als Indikator) titriert. Dabei werden die in Tab. 7 wiedergegebenen Werte beobachtet.

Tabelle 7

t Minuten	Verbrauchte Lauge L cm ³	Für CH ₃ COOH ver- brauchte Lauge ΔL cm ³	$E = 9,00 - \Delta L$ cm ³
0	9,30	0	9,00
20	9,90	0,60	8,40
40	10,50	1,20	7,80
60	11,10	1,80	7,20
80	11,60	2,30	6,70
108	12,30	3,00	6,00
140	13,10	3,80	5,20
243	14,90	5,60	3,40
360	16,15	6,85	2,15
480	17,00	7,70	1,30
1062	18,20	8,90	0,10
2 Tage ()	18,30	9,00	0

Da der wässrigen Esterlösung zu Beginn des Versuches eine größere Menge etwa 0,5 n Salzsäure zugesetzt wurde, ergibt die Titration zur Zeit $t = 0$ einen Laugenverbrauch L von $9,30 \text{ cm}^3$. Da der Salzsäuregehalt während des Versuches sich nicht ändert, müssen wir, um die für die entstandene Essigsäure verbrauchte Laugenmenge ΔL zu erhalten, diesen Wert von sämtlichen beobachteten Zahlen L abziehen. So erhalten wir die dritte Spalte unserer Tabelle.

Bezeichnen wir mit c_0 die Anfangskonzentration des Esters und mit c_E seine Konzentration zur Zeit t , dann soll

$$c_E = c_0 e^{-kt}$$

sein, eine Funktion, deren Verlauf Kurve I in Fig. 82 zeigt.

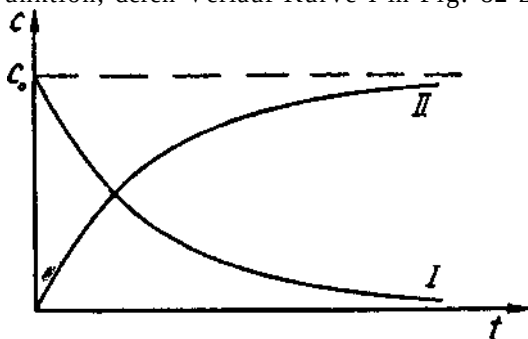


Fig. 82. Verlauf der Funktionen $c_E = c_0 e^{-kt}$ (I) und $c_S = c_0 (1 - e^{-kt})$ (II)

Da für jede verbrauchte Molekel Ester eine Säuremolekel neu entsteht, ist während des ganzen Versuches die Summe von Esterkonzentration c_E und Essigsäurekonzentration c_S konstant und gleich c_0 . Damit ist

$$c_S = c_0 - c_E = c_0 - c_0 e^{-kt} = c_0 (1 - e^{-kt}).$$

Den Verlauf dieser Funktion zeigt Kurve II in Fig. 82. Sie entsteht dadurch, daß man von der Parallelen zur t -Achse $c = c_0$ die Kurve I abzieht. Die Säurekonzentration steigt also ständig an und nähert sich asymptotisch dem Werte c_0 . Da wir je 2 cm^3 mit 0,1 n Lauge titriert haben, ist die Konzentration der entstandenen Säure $c_S = \frac{\Delta L}{2} \cdot 0,1 \text{ Mol/l}$.

Wir interessieren uns aber nicht für den Verlauf von c_S , sondern für den von

$$c_E = c_0 - c_S.$$

c_0 ist die Anfangskonzentration des Esters und gleichzeitig die Endkonzentration der Säure, die sich nach unendlich langer Zeit ($t \rightarrow \infty$, praktisch nach 2 Tagen) einstellt; sie ist $\frac{9,00}{2} \cdot 0,1 \text{ Mol/l}$.

Damit wird

$$c_E = \frac{9,00}{2} \cdot 0,1 - \frac{\Delta L}{2} \cdot 0,1 = 0,05 (9,00 - \Delta L) = 0,05 \cdot E.$$

Die Werte $E - 9,00 \Delta L$ sind in der vierten Spalte (kr Tab. 7) eingetragen.

Wenn nun c_E wirklich eine Exponentialfunktion ist, so müssen im einfach logarithmischen Papier die Werte $c_E = 0,05 \cdot (9,00 - \Delta L)$ oder auch einfach die Kubikzentimeterzahl $E = 9,00 - \Delta L$, gegen die Zeit aufgetragen, eine fallende gerade Linie ergeben. An der folgenden Fig. 83 erkennt man, daß innerhalb der Meßgenauigkeit die Punkte auf einer Geraden liegen. In der gleichen Figur ist auch der Verlauf der Werte ΔL , die der Größe c_S proportional sind, eingetragen (ausgefüllte Kreise). Man sieht, daß diese Werte nicht auf einer Geraden liegen, weil c_S durch $c_0 (1 - e^{-kt})$, also nicht durch eine einfache Exponentialfunktion, gegeben ist.

Zum Schluß wollen wir aus dem Verlauf der Geraden die Konstante k bestimmen.

$$\begin{aligned} c_E &= c_0 e^{-kt}, \\ 0,05 E &= 0,05 \cdot 9,00 \cdot e^{-kt}, \\ E &= 9,00 \cdot e^{-kt}, \\ \lg E &= \lg 9,00 - \frac{k}{2,3} \cdot t. \end{aligned}$$

Wäre das Koordinatensystem mit gleichen Einheitslängen auf Abszissen- und Ordinatenachse gezeichnet, so wäre

$$\frac{k}{2,3} = \operatorname{tg} \beta,$$

wenn β der Winkel der Geraden mit der negativen t-Achse ist.

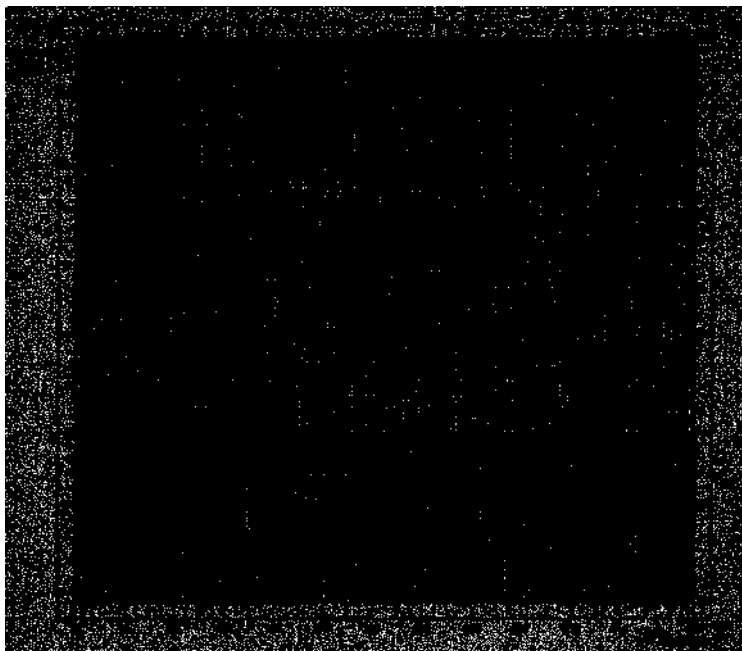


Fig. 83. Darstellung der Funktionen



auf einfach logarithmischem Papier

In der in Fig. 83 wiedergegebenen Originalkurve ist jedoch die Länge der logarithmischen Einheit l_e auf der Ordinatenachse 20 mm. die Einheitslänge auf der t-Ach hingegen $l_t = 05$ mm. Damit ist



und $k = 2,3 \cdot \frac{t}{t_e} \cdot \operatorname{tg} \beta = 2,3 \cdot \frac{0,5}{250} \cdot \operatorname{tg} \beta = 0,0046 \operatorname{tg} \beta .$

Durch Ausmessen an der Figur finden wir $\operatorname{tg} \beta = \frac{218 \text{ mm}}{250 \text{ mm}}$ und damit erhalten wir

$$k = 0,0046 \cdot \frac{218}{250} = 0,0040 \text{ min}^{-1} .$$

Zur Berechnung der Konstanten k haben wir hierbei weder die Stärke der Lauge noch die Zahl der titrierten eem benötigt, beide Größen kürzten sich fort.

Die Neigung unserer mit den ccm-Werten E gezeichneten Geraden ist also identisch mit der mit Konzentrationswerten gezeichneten.

Einige Eigenschaften der Exponentialfunktion

Die Exponentialfunktion, sowohl die positive als auch die negative, besitzt einige besondere Eigenschaften.

Nimmt x bei $y = e^x$ oder bei $y = e^{-x}$ in arithmetischer Progression zu, so nimmt y in geometrischer zu bzw. ab, was sich leicht zeigen läßt.

$$\begin{array}{ll} y = e^x, & y = e^{-x}, \\ y^2 = e^{2x} = e^{x+x}, & y^2 = e^{-2x} = e^{-(x+x)}, \\ y^3 = e^{3x} = e^{x+x+x} & y^3 = e^{-3x} = e^{-(x+x+x)} \end{array}$$

usw.

Diese Eigenschaft erkennen wir auch an der Tab. 8. Zu gleichen Zeitdifferenzen gehören gleiche (bis auf die Versuchsungenauigkeit) Quotienten aufeinanderfolgender E -Werte.

Tabelle 8

t Minuten	E cm^3	E -Quotienten
0	9,00	
20	8,40	1,07
40	7,80	1,08
60	7,20	1,08
80	6,70	1,07

Eine weitere Eigenschaft der Exponentialfunktion wird durch folgende Fragestellung erläutert.

Nach welcher Zeit τ ist die Hälfte des Esters hydrolysiert? Diese Zeit, die man die Halbwertszeit oder die Halb Wertsdauer der Reaktion nennt, wollen wir berechnen.

Es ist diejenige Zeit, nach der $c_E = \frac{c_0}{2}$ geworden ist. Die Bestimmungsgleichung für T lautet also

$$\frac{c_0}{2} = c_0 \cdot e^{-k\tau},$$

$$\frac{1}{2} = e^{-k\tau},$$

$$\ln \frac{1}{2} = -\ln 2 = -k\tau,$$

$$\tau = \frac{\ln 2}{k}.$$

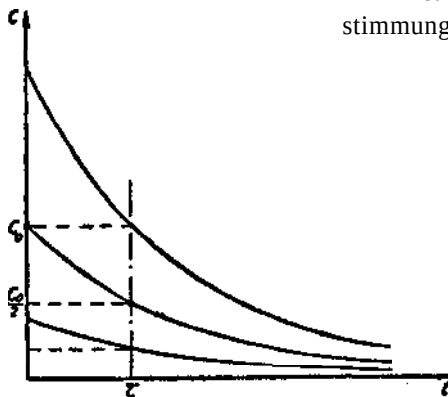


Fig. 84. Unabhängigkeit der Halbwertsdauer einer Reaktion erster Ordnung von der Anfangskonzentration

Die Halbwertszeit hängt also mit der Konstanten h zusammen, aber nicht, und das ist das Bemerkenswerte, mit der Anfangskonzentration c_0 . Das bedeutet, daß Exponentialfunktionen vom Typus $c = c_0 e^{-kt}$ mit gleichem

k , aber verschiedenem c_0 , nach der gleichen Zeit τ ein c besitzen, welches gleich der Hälfte des Anfangs-Ordinatenwertes ist (Fig. 84). Dasselbe gilt natürlich in entsprechender Weise für das Absinken auf jeden beliebigen Bruchteil der Anfangskonzentration.

Auch an dieser Eigenschaft der Exponentialfunktion erkennt man eine Reaktion erster Ordnung. In unserem Beispiel der Esterhydrolyse verringert sich die Ordinate auf den 1,07. Teil in jeweils 20 Minuten. Natürlich ist diese Eigenschaft nichts weiter als die zuerst erwähnte, nur in anderer Ausdrucksweise.

Drei weitere Beispiele für das Auftreten der negativen Exponentialfunktion

Die negative Exponentialfunktion tritt in der Chemie nicht nur bei Reaktionen erster Ordnung auf, wozu auch der radioaktive

Zerfall gehört, sondern auch z. B. in der Kolorimetrie, der Analyse durch Untersuchung der Lichtschwächung in farbigen Lösungen.

Lambert-Beersches Absorptionsgesetz. Läßt man Licht einer bestimmten Wellenlänge und der Intensität I_0 in eine Lösung eindringen, so besitzt es nach dem Durchlaufen einer Schicht / nur noch die Intensität I , die nach dem Lambert-Beerschen Gesetz

$$I = I_0 e^{-k \cdot c \cdot l}$$

oder

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon \cdot c \cdot l}$$

ist. c ist dabei die molare Konzentration der Lösung und ϵ der molare Extinktionskoeffizient, eine Stoffkonstante.

Um die Schwächung der Lichtintensität auf den gleichen Bruchteil zu erzielen oder um die gleiche Extinction $\lg \frac{I_0}{I} = \epsilon c l$ zu erhalten, muß das Produkt cl konstant gehalten werden. Das bedeutet also, daß die Lösung desselben Stoffes bei Gültigkeit des Beerschen Gesetzes bei einer bestimmten Schichtdicke das Licht genau so schwächt wie eine halbkonzentrierte in doppelter Schicht.

Nernstsches Auflösungs-gesetz. Ebenfalls nach einem Exponentialgesetz verläuft die zeitliche Auflösung eines Kristalls in einer gut gerührten Flüssigkeit, etwa eines Salzes in Wasser. Auch Oxyde und manche Metalle lösen sich in Säuren nach demselben Gesetz. Es lautet:

$$c = c_s \left(1 - e^{-\frac{D F}{v \delta} t} \right).$$

Dabei bedeuten die einzelnen Buchstaben:

c = die Konzentration der Lösung, in der sich der Stoff auflöst, zur Zeit t ,

c_s = die Sättigungskonzentration,

F = die Kristalloberfläche,

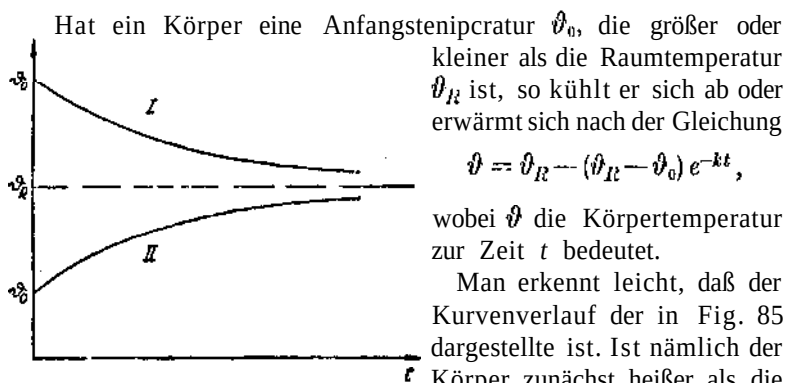
v = das Lösungsvolumen,

D = den Diffusionskoeffizienten,

δ = die Dicke einer dem Kristall anhaftenden Schicht, die selbst bei starker Rührung bestehen bleibt und in der die gelösten Molekeln nur durch Diffusion sich fortbewegen.

Der Verlauf der Kurve ist qualitativ derselbe wie bei Kurve II in Fig. 82. Die Konzentration der Lösung nimmt ständig zu und nähert sich asymptotisch dem Sättigungswert.

Newtonsches Abkühlungs- und Erwärmungsgesetz. Als letztes wollen wir noch das zeitliche Abkühlungs- oder Erwärmungsgesetz für einen Körper kennenlernen.



$$\vartheta = \vartheta_R + \Delta\vartheta \cdot e^{-kt},$$

also eine Überlagerung der Parallelen zur t -Achse $\vartheta = \vartheta_R$ und der fallenden Exponentialfunktion $\Delta\vartheta \cdot e^{-kt}$ (Kurve I).

Ist hingegen $\vartheta_0 < \vartheta_R$, dann ist die Klammer positiv und wir erhalten

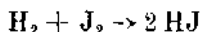
$$\vartheta = \vartheta_R - \Delta\vartheta \cdot e^{-kt},$$

also eine sich dem Werte ϑ_R von unten asymptotisch nähernde Kurve (II). Sie entsteht durch die Spiegelung der Kurve I an der gestrichelt gezeichneten Geraden.

21. Die Funktion $y = e^{-\frac{1}{x}}$

Darstellung und Eigenschaften

Wie die Reaktionskinetik lehrt, ist die Reaktionsgeschwindigkeit RG einer bimolekularen Gasreaktion, etwa die Bildung von Jodwasserstoff aus den Elementen, also



proportional den Konzentrationen der Ausgangsstoffe, wenn man als Reaktionsgeschwindigkeit die zeitliche Konzentrationsänderung eines der Reaktionspartner definiert. Mathematisch ausgedrückt ergibt sich so für die Bildungsgeschwindigkeit von Jodwasserstoff

$$RG = k [\text{H}_2] \cdot [\text{J}_2],$$

wenn die Symbole in eckigen Klammern in üblicher Weise die Konzentration der eingeklammerten Stoffe und k eine Konstante bedeuten. Diese Gleichung ist nichts weiter als der Ausdruck dafür, daß die Reaktion nach Wahrscheinlichkeitsgesetzen verläuft. Damit eine H_2 - und eine J_2 -Molekel reagieren können, müssen sie erst aufeinanderprallen, und ein solcher Zusammenstoß, der allerdings nur eine notwendige, aber keine hinreichende Bedingung für das Eintreten der Reaktion ist, ist eben um so wahrscheinlicher, je höher die Konzentrationen der beiden Molekelarten im Reaktionsraume sind. Nun führt aber nicht jeder Zusammenstoß zur Reaktion, denn erstens müssen die Molekeln unter günstigen räumlichen Bedingungen aufeinanderstoßen (sterischer Faktor) und, was viel wesentlicher ist, sie müssen einen gewissen Energievorrat besitzen, der sie zur Reaktion befähigt. Diese Energie, die man einer Molekel auf irgendeine Art zuführen muß, um sie reaktionsfähig zu machen, nennt man die Aktivierungsenergie q . Für ein ganzes Mol ist die Aktivierungsenergie $Q = Nq$, wenn N die Zahl der im Mol enthaltenen Molekeln ist.

Nicht alle Molekeln eines Mols besitzen eine Energie vom Mindestbetrage q , daher ist auch nur eine kleine Anzahl n reaktionsfähig. Nach Maxwell und Boltzmann hängt nun (unter gewissen vereinfachten Voraussetzungen) die Zahl der aktivierten,

reaktionsfähigen Molekeln n mit der Gesamtzahl N durch die Gleichung zusammen:

$$n = N e^{-\frac{Q}{RT}},$$

wenn R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur ist.

Dieser Funktionstypus, der von ganz außerordentlicher Bedeutung ist, soll nun diskutiert werden.

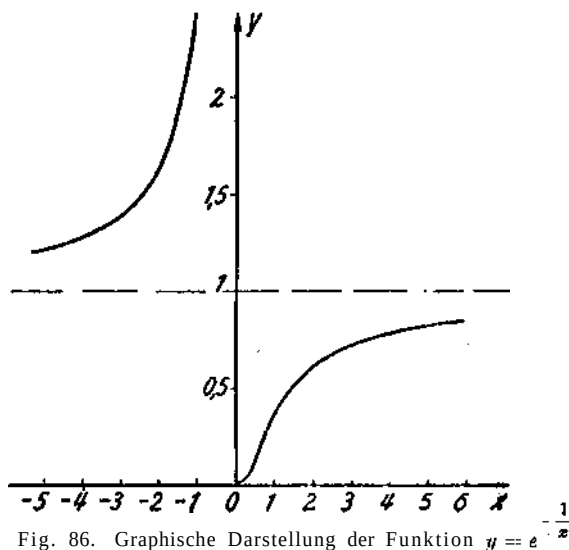


Fig. 86. Graphische Darstellung der Funktion $y = e^{\frac{1}{x}}$

In der allgemeinen Schreibweise würde die Funktion lauten

$$y = a e^{-\frac{b}{x}}$$

und der einfachste Fall ist, daß $a = b = 1$ ist, so daß die Funktion heißt.

Wie sieht die graphische Darstellung dieser Funktion aus und welche Eigenschaften besitzt sie? Entwerfen wir uns eine Wertetabelle und zeichnen dann die Kurve, so finden wir folgendes Bild (Fig. 86).

Die ganze Kurve besitzt nur positive y -Werte, weil e potenziert mit irgendeiner Zahl, gleichgültig, ob positiv oder negativ, stets größer als Null ist. Die Kurve nähert sich für $x \rightarrow \infty$ dem Werte 1, für $x \rightarrow -\infty$ ebenfalls dem Werte 1, nur erfolgt die Annäherung im ersten Falle von unten her, im anderen Falle von oben her. Eine besondere Eigentümlichkeit besitzt die Kurve an der Stelle $x = 0$. Nähern wir uns dieser Stelle von positiven Werten, so ist $y = e^{-\frac{1}{x}} = \frac{1}{e^{\frac{1}{x}}}$. Da x immer kleiner wird, wird $\frac{1}{x}$ und damit $e^{\frac{1}{x}}$ immer größer und wächst über jeden angebbaren Betrag hinaus; y also wird immer kleiner und nähert sich dem Werte Null. Bewegt man sich jedoch aus dem Gebiete negativer x -Werte auf die kritische Stelle $x = 0$ zu, so ist bei $y = e^{-\frac{1}{x}}$ der Exponent $-\frac{1}{x}$ eine positive Zahl, die bei kleiner werdendem x immer größer wird, so daß y nach ∞ geht. Es tritt hier ¹¹mathematisch interessante Fall ein, daß der Grenzwert $\lim_{x \rightarrow 0} e^{-\frac{1}{x}}$ je nach der Annäherungsrichtung verschieden ausfällt. Diese Eigenschaft der Funktion hat aber für die Naturwissenschaft keine Bedeutung, denn die Kurve hat überhaupt nur einen Sinn im ersten Quadranten, entsprechend der Tatsache, daß es nur positive absolute Temperaturen gibt.

Heißt nun unsere Funktion

$$n = N e^{-\frac{Q}{RT}},$$

so bleibt der Kurvenverlauf qualitativ derselbe, nur erfolgt die Annäherung für $T \rightarrow \infty$ an den Wert N statt an 1. Der Verlauf der Kurve lehrt uns, daß die Zahl der aktivierten Molekeln zunächst rasch mit wachsender Temperatur steigt, daß es aber dann immer schwerer und schwerer wird, auch noch den letzten Rest der reaktionsträgen Molekeln zu aktivieren, was bei der Kurve durch einen Wendepunkt angedeutet wird. Die Lage dieses Wende-

punktes findet man in üblicher Weise aus der gleich Null gesetzten zweiten Ableitung.

$$n = N e^{-\frac{Q}{RT}},$$

$$\frac{dn}{dT} = N \cdot \frac{Q}{RT^2} \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} = \frac{NQ}{R} \cdot \frac{e^{-\frac{Q}{RT}}}{T^2},$$

$$\frac{d^2n}{dT^2} = \frac{NQ}{R} \cdot \frac{\frac{Q}{RT^2} \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \cdot T^2 - 2 T e^{-\frac{Q}{RT}}}{T^4} = \frac{NQ e^{-\frac{Q}{RT}}}{R T^4} \left(\frac{Q}{R} - 2 T \right).$$

Soll die zweite Ableitung verschwinden, so muß

$$\frac{Q}{R} - 2 T = 0$$

sein. Also ist die Wendepunkttemperatur

$$T_w = \frac{Q}{2R}.$$

Bei dieser Temperatur beträgt die Zahl der aktivierten Molekeln

$$n = N e^{-\frac{Q - 2R}{R}} = N e^{-2}$$

oder der aktivierten $\frac{n}{N} \cdot 100 = \frac{100}{e^2} = 13,5\%$.

Streckung der Kurve $y = e^{-\frac{1}{x}}$ zu einer Geraden. Das hyperbolisch logarithmische Netz

Nach denselben mathematischen Gesetzen hängt auch die Löslichkeit eines Stoffes in einem anderen von der Temperatur ab. Die Größe Q im Exponenten hat dann die Bedeutung der Lösungswärme und kann positiv oder negativ sein.

Bringt man KBr -Kristalle in Br_2 -Dampf oder KJ -Kristalle in Ja -Dampf, so löst sich bei höherer Temperatur etwas von den Dämpfen in den Kristallen. Ist n die Zahl der in den Kristall pro cm^3 eingedrungenen Dampfmolekeln und N ihre Anzahl im

Kubikzentimeter des Dampfraumes, so besteht zwischen diesen Größen die Beziehung

$$(31) \quad n = N e^{-\frac{Q}{RT}}$$

Die Werte n , N und T kann man durch den Versuch ermitteln und aus ihnen dann die Lösungswärme Q berechnen. Die Gültigkeit der Gl. (31) prüft man folgendermaßen. Durch Logarithmieren erhält man

$$\ln n = \ln N - \frac{Q}{RT},$$

$$\lg n = \lg N - \frac{Q}{2,3 R} \cdot \frac{1}{T},$$

$$\lg n - \lg N = -\frac{Q}{2,3 R} \cdot \frac{1}{T},$$

$$\lg \frac{n}{N} = -\frac{Q}{2,3 R} \cdot \frac{1}{T}.$$

Trägt man in einem Koordinatensystem auf der Ordinatenachse $\lg \frac{n}{N}$ und auf der Abszissenachse die Werte $\frac{1}{T}$ auf, so erhält man eine gerade Linie, die die Neigung $-\frac{Q}{2,3 R}$ besitzt, wenn die Einheitslängen auf den Koordinatenachsen gleich groß gewählt sind. Ist dabei die Neigung der Geraden negativ, so muß Q positiv sein. Beim Lösungsvorgang wird also eine Wärmemenge vom Betrage Q cal/Mol verbraucht. Ist dagegen die Steigung positiv, dann bedeutet das, daß Q negativ ist, also beim Lösungsvorgang Wärme frei wird. Statt auf der Ordinatenachse $\lg \frac{n}{N}$ aufzutragen, können wir $\frac{n}{N}$ selbst auf einer logarithmisch geteilten Skala abtragen. Man kann also zur Darstellung obiger Gleichung einfach logarithmisches Papier verwenden, bei dem man auf der gleichmäßig geteilten Abszissenachse nicht die absolute Temperatur selbst, sondern ihre reziproken Werte aufträgt, wie es z. B. in Fig. 87 für die oben geschilderten Messungen geschehen ist.

Wegen der Wichtigkeit des Funktionstypus $y = e^{-\frac{1}{x}}$ gibt es Spezialpapiere mit s. g. hyperbolisch-logarithmischem Netz, bei denen die eine Koordinatenachse logarithmisch (wie beim normalen Exponentialpapier), die andere hyperbolisch, also reziprok, geteilt ist. Auf einem solchen Spezialpapier erscheinen alle Kurven

vom Typus $y = a e^{-\frac{b}{x}}$ als gerade Linien, und es läßt sich daher

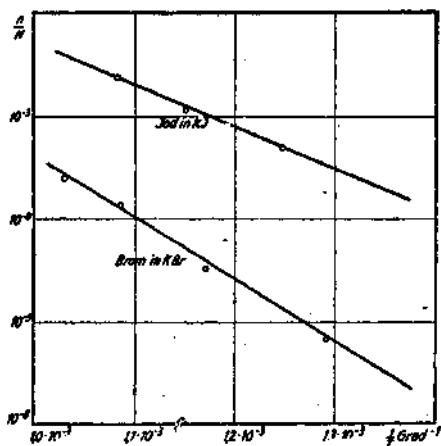


Fig. 87. Streckung der Funktion

$n = N e^{-\frac{Q}{RT}}$ zu einer Geraden durch logarithmische Auftragung von $\frac{n}{N}$ gegen $\frac{1}{T}$

leicht prüfen, ob zwischen zwei gemessenen Größen ein Zusammenhang obiger Art besteht. Wir wollen die Verwendung des hyperbolisch-logarithmischen Papiers an einem praktischen Beispiel erläutern.

PbCl_2 besitzt eine sehr geringe elektrische Leitfähigkeit, die aber mit wachsender Temperatur schnell zunimmt. Tab. 9 zeigt die Leitfähigkeit als Funktion der absoluten Temperatur nach Messungen von Seith.

Bas zur graphischen Darstellung verwendete Papier (siehe Fig. 88) besaß eine logarithmische Teilung, die über drei Zehnerpotenzen

ging und deren Einheitslänge 100 mm groß war. Die hyperbolische Teilung reichte von 1,0 bis 2,5, und die hyperbolische Einheitslänge, also die Strecke zwischen den Werten $\frac{1}{x} = 0$ ($x = \infty$) und $\frac{1}{x} = 1$ ($x = 1$) betrug 500 mm. Die Einheitslängen sind auf dem Papier von der Herstellerfirma angegeben.

Die logarithmische Skala können wir direkt verwenden. Sie beginnt bei uns mit $1 \cdot 10^{-4}$ und geht bis $10^3 \cdot 10^{-4}$, also bis 10^{-1} . Die hyperbolische Teilung dagegen müssen wir mit neuen Zahlen

Tabelle 9

Temp. ° K	x $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	Temp. ° K	x $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	Temp. ° K	x $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$
367	$2,50 \cdot 10^{-6}$	456	$3,60 \cdot 10^{-5}$	620	$9,32 \cdot 10^{-4}$
375.	3,11	466	4,57		
386	4,45	490	8,83	636	$1,11 \cdot 10^{-3}$
391	5,35	496	$1,045 \cdot 10^{-4}$	663	1,61
396	6,35	505	1,25	664	1,64
405	8,40	522	1,72	676	1,93
410	$1,016 \cdot 10^{-5}$	524	1,77	682	2,13
413	1,14	536	2,34	697	2,52
420	1,39	546	2,86	704	2,72
424	1,57	558	3,61	711	2,91
428	1,82	562	4,23	717	3,19
436	2,41	576	4,89	726	3,62
442	2,54	596	6,57	730	3,90
449	2,93	606	7,60	739	4,34

versehen, denn unsere Temperaturen gehen von 367°K bis 739°K . Zu diesem Zweck multiplizieren wir alle an der hyperbolischen Teilung stehenden Zahlen mit 350, so wie es die aufrechtstehende Zahlenreihe in der Figur angibt. Die Multiplikation der Zahlen mit 350 bedeutet aber gleichzeitig eine Vergrößerung der Länge der hyperbolischen Einheit von 500 mm auf $500 \cdot 350 = 175000 \text{ mm} = 1,75 \cdot 10^5 \text{ mm}$, da jetzt die Länge von 500 mm der Abstand der Punkte $\frac{1}{x} = 0$ und $\frac{1}{x} = \frac{1}{350}$ ist.

Die gemessenen Werte werden eingezeichnet. Reicht, wie es bei diesem Beispiel der Fall ist, das Papier zur Darstellung aller Punkte nicht aus — der höchste Punkt stellt das Wertepaar $T = 620, x = 9,32 \cdot 10^{-4}$ dar —, so kann man entweder ein zweites Blatt ankleben und auf ihm die Kurve fortsetzen oder man bricht die Kurve ab und versetzt den abgebrochenen Teil an den unteren Rand des Papires, wie es in Fig. 88 geschehen ist.

Man sieht, daß durch die Meßpunkte eine Gerade hindurchgelegt werden kann. Diese Gerade besitzt eine negative Neigung $\text{tg } \alpha = -\frac{300 \text{ mm}}{220 \text{ mm}}$ (die Werte $\frac{1}{x}$ nehmen von links nach rechts zu!), was man durch Ausmessen mit einem Millimetermaß findet. Hier-

durch ist bewiesen, daß zwischen der Leitfähigkeit und der absoluten Temperatur die Beziehung

$$\kappa = \kappa_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^n$$

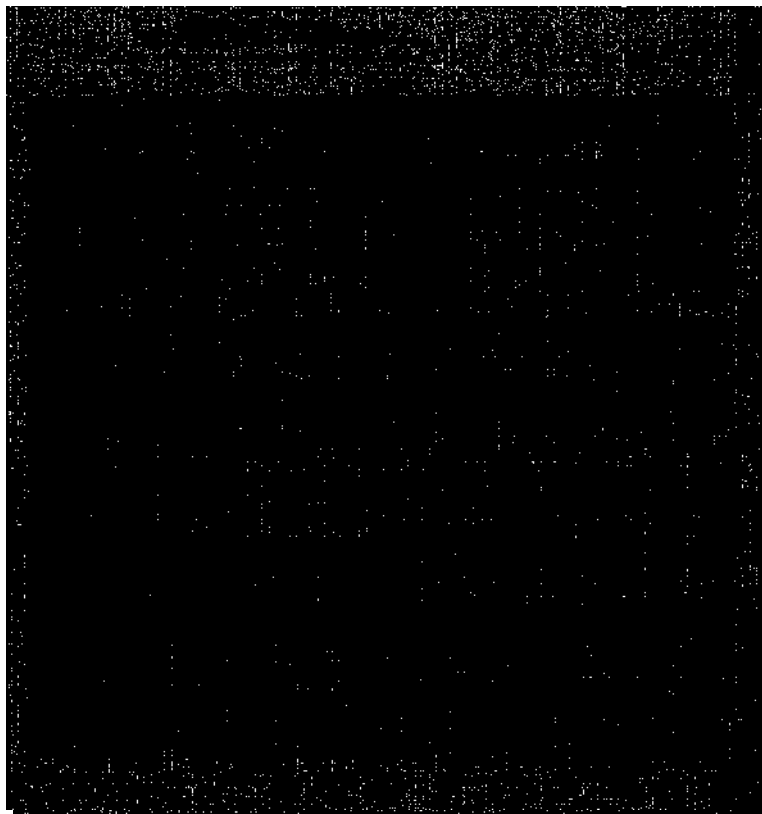


Fig. 88 Darstellung der Funktionen $\kappa = \kappa_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^n$ auf hyperbolisch logarithmischem Papier

besteht. Entsprechend unseren früheren Überlegungen ist

$$-\frac{Q}{2,3 R} = \operatorname{tg} \alpha \cdot \frac{l_{\text{hyp.}}}{l_{\text{log.}}},$$

wenn $l_{\text{hyp.}}$ und $l_{\text{log.}}$ die Einheitslängen der hyperbolischen, bzw. der logarithmischen Teilung sind. Damit erhalten wir

$$-Q = \operatorname{tg} \alpha \cdot 2,3 \cdot \frac{l_{\text{hyp.}}}{l_{\text{log.}}} \cdot R = -\frac{300}{220} \cdot 2,3 \cdot \frac{1,75 \cdot 10^5}{10^2} \cdot 1,09,$$

$$Q = + 10,9 \cdot 10^3 \text{ cal/Mol.}$$

Die Größe $Q = 10,9 \cdot 10^3 \text{ cal/Mol}$ stellt diejenige Wärmemenge dar, die man aufwenden muß, um ein Mol Chlorionen, die den Stromtransport im PbCl_2 besorgen, von ihren Gitterplätzen abzulösen und so für den Leitungsmechanismus zur Verfügung zu stellen.. Man nennt daher Q die Gitterablösungsarbeit (im kalorischen Maß).

22. Die Funktionen $y = e^{-x^2}$ und $y = x^2 e^{-x^2}$

Das Gaußsche Fhlerverteilungsgesetz

In der Fig. 89 ist ein eigenartiger, kleiner Apparat abgebildet, das sogenannte Galtonsche Brett. Es besitzt oben einen Trichter, in seinem mittleren Teil quadratisch über Eck eingesetzte Nägel und unten eine Reihe schmaler, oben offener Kästen. Neigt man das Brett ein wenig und schüttet in den Trichter Schrotkörner, so laufen diese aus, stoßen auf ihrem Wege nach unten in unregelmäßiger Weise an die Nägel, werden so mehr oder minder aus ihrer ursprünglichen Laufrichtung abgelenkt und fallen schließlich in die Auffangkästen. Hat man eine große Anzahl von Körnern hindurchlaufen lassen, so ergibt sich immer eine ganz eigenartige, sich stets wiederholende, in Fig. 89 ebenfalls dargestellte, Verteilung der Schrotkörner auf die einzelnen Kästen, also eine strenge Gesetzmäßigkeit als Folge des Zufalls.

Untersucht man mehrere Tausend kleiner Stahlkugeln, wie man sie für Kugellager verwendet, die alle einen Durchmesser von 5,000 mm haben sollten, so findet man (wenn nicht eine Vorsortierung stattgefunden hat) auch Kugeln, deren Durchmesser zwischen 4,999 und 5,000 mm liegt, aber auch solche mit einem Durchmesser

zwischen 5,000 und 5,001 mm, also mit Abweichungen von $\pm \frac{1}{1000}$ mm vom gewünschten Wert. Es werden auch Kugeln vorhanden sein mit Abweichungen von $\pm \frac{2}{1000}$ und $\pm \frac{3}{1000}$ mm usw., jedoch wird die Zahl dieser stark fehlerhaften Kugeln mit wachsendem Fehler immer geringer werden. Zählt man die Kugeln

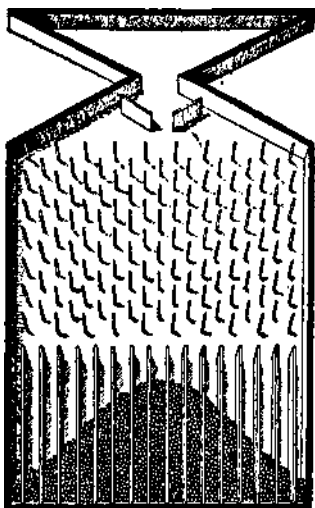


Fig. 89. Galtonsches Brett

jeder Gruppe aus und trägt diese Zahlen als Ordinaten zu den Abszissenwerten 5,0005, 4,9995, 5,0015, 4,9985 usw. (Mittelwerte der einzelnen Intervalle) auf und verbindet die Punkte durch eine glatte Kurve, so erhält man qualitativ wiederum dasselbe Bild wie bei der Verteilung der Schrotkörner auf die einzelnen Kästen des Galtonschen Brettes.

Gauß war es, der gezeigt hatte, daß eine solche Verteilung, wir nennen sie die Gaußsche Verteilung, stets dann auftritt, wenn sie nur durch den Zufall bestimmt wird. Das Gaußsche Fehlerverteilungsgesetz sagt aus, daß jede Beobachtung einer Größe mit zufälligen Fehlern behaftet ist. Werden

insgesamt n Messungen der zu ermittelnden Größe durchgeführt, so wird bei dn Messungen ein Fehler auftreten, dessen Größe zwischen $\pm x$ und $\pm (x + dx)$ liegt, wobei die Anzahl dn der fehlerhaften Messungen durch die Gleichung

$$dn = n \cdot y \cdot dx = n \cdot \frac{h}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-h^2 x^2} dx$$

gegeben ist. Dies gilt um so besser, je größer die Zahl der Beobachtungen ist.

Die relative Häufigkeit eines Fehlers, definiert als die auf die Einheit der Fehlerintervallbreite entfallende Zahl von Beobachtungen, ins Verhältnis gesetzt zur Gesamtzahl der Messungen, ist dann

$$y = \frac{dn}{dx} \cdot \frac{1}{n} = \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2 x^2}.$$

h ist eine Konstante, ein Genauigkeitsmaß, und kennzeichnet die Häufigkeit des Auftretens fehlerfreier Beobachtungen. Für $x = 0$ ist $y = \frac{h}{\sqrt{\pi}}$; h ist also um so größer, je mehr fehlerfreie Beobachtungen vorliegen.

Die Kurve, die die Funktion

$$y = \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2 x^2}$$

darstellt, wollen wir nun in ihrem Verlauf untersuchen. Sie besitzt qualitativ denselben Verlauf wie

$$y = e^{-x^2},$$

so daß wir uns zunächst mit dieser Kurve beschäftigen wollen. Rechnen wir uns zunächst eine Tabelle für e^{-x^2} aus und zeichnen

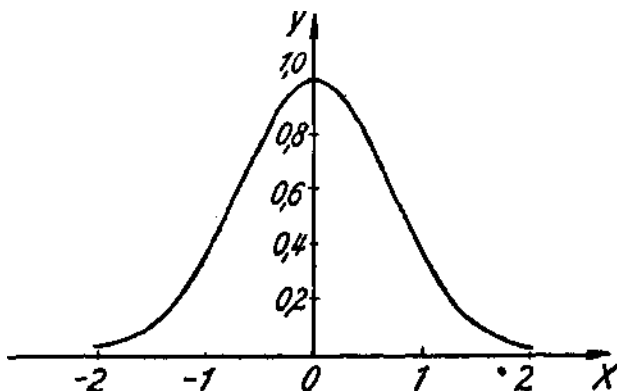


Fig. 90. Darstellung der Funktion $y = e^{-x^2}$

danach den Funktionsverlauf, so erhalten wir die in Fig. 90 dargestellte Glockenkurve.

Sie liegt nur im ersten und zweiten Quadranten, ist wegen des x^2 im Exponenten symmetrisch zur y -Achse und hat die x -Achse zur Asymptote. Die Kurve besitzt nach der Zeichnung ein Maxi-

mum und zwei Wendepunkte. Wo liegen sie ?

$$y = e^{-x^2},$$

$$\frac{dy}{dx} = -2x e^{-x^2},$$

$$\frac{d^2y}{dx^2} = -2e^{-x^2} + 4x^2 e^{-x^2}.$$

Die Lage des Maximums ergibt sich aus

$$\frac{dy}{dx} = -2x e^{-x^2} = 0.$$

Also ist

$$x_m = 0;$$

wie aus der graphischen Darstellung direkt ersichtlich.

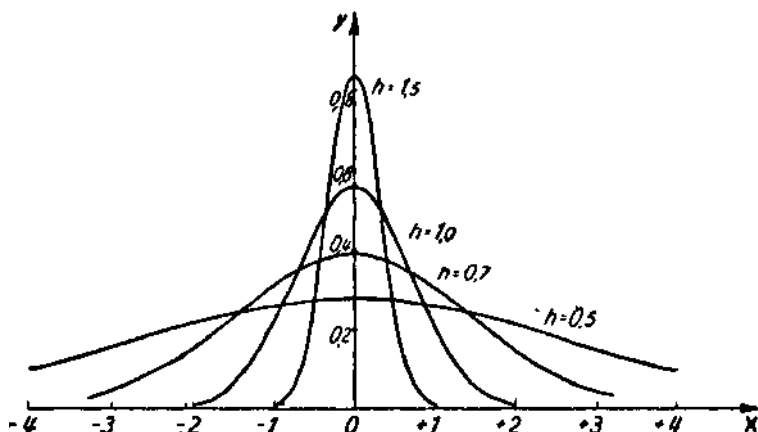


Fig. 91. Graphische Darstellung der Funktionen vom Typus

$$y = \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2 x^2}$$

Die Wendepunkte liegen symmetrisch zur y-Achse, was aus

$$\frac{d^2y}{dx^2} = -2e^{-x^2}(1 - 2x^2) = 0,$$

folgt.

$$x_w = \pm \sqrt{\frac{1}{2}}$$

Bei der allgemeinen Form $y = \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2 x^2}$ bewirkt der Faktor $\frac{h}{\sqrt{\pi}}$, daß der Maximalwert von y bei $x = 0$ nicht 1, sondern $\frac{h}{\sqrt{\pi}}$ ist, und der Faktor h^2 im Exponenten drückt die Kurvenform mehr oder minder zusammen, wie es Fig. 91 zeigt.

Über die Anwendung der Funktion $y = \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2 x^2}$ in der eigentlichen Fehlerrechnung soll hier nicht gesprochen werden, es sei aber

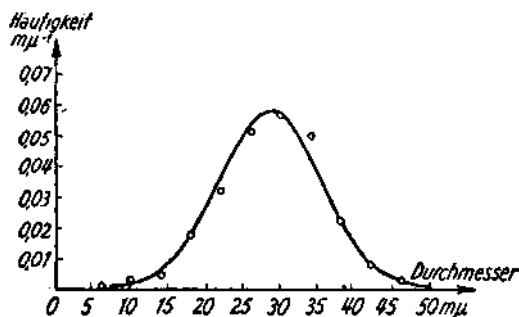


Fig. 92. Verteilungsfunktion für den Durchmesser kolloidaler Goldteilchen

auf die diesbezüglichen Kapitel des Buches Michaelis, „Einführung in die Mathematik für Biologen und Chemiker“, verwiesen.

Ein interessantes Beispiel aus der neueren Kolloidforschung sei aber an dieser Stelle noch erwähnt, v. Borries und Kausche haben 1940 mit einem Elektronenübermikroskop die Durchmesser kugelförmiger kolloidaler Goldteilchen ausgemessen und fanden, daß in einer bestimmten Lösung der Durchmesser der Teilchen sehr gut nach einer Gaußschen Verteilungskurve um den Wert $28,7 \mu$ streute. Die Häufigkeit des Vorkommens bestimmter Durchmessergruppen wurde einerseits durch Auszählung experimentell bestimmt, andererseits durch Berechnung aus der Kurve $y = \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2 x^2}$ mit $h = 1,028$ ermittelt. Fig. 92 zeigt die berechnete Kurve und die experimentell bestimmten Werte. Nach diesem Befund war in der untersuchten Lösung die Größe der entstandenen Teilchen vom Zufall abhängig.

Das Maxwellsche Geschwindigkeits-Verteilungsgesetz

Nach der kinetischen Theorie der Gase befinden sich die Molekeln irgendeines Gases in einer ständigen, ungeordneten Bewegung. Die Geschwindigkeiten sind ganz verschieden, es gibt sehr langsame und sehr schnelle Molekeln und auch solche von mittlerer Geschwindigkeit. Würde es möglich sein, in einem bestimmten Augenblick festzustellen, wie z. B. sich Sauerstoffmolekeln bei 0° C bewegen, so

würde man erkennen, daß eine eigenartige Geschwindigkeitsverteilung vorliegt. Man würde das in Tab. 10 dargestellte Ergebnis finden.

Tabelle 10

Geschwindigkeitsintervall m/sec	Teilchenzahl %
unter 100	1,4
100—200	8,1
200—300	16,7
300—400	21,5
400—500	20,3
500—600	15,1
600—700	9,2
über 700	7,7

Dasselbe Resultat würde man erhalten, wenn man den Zählversuch zu irgendeiner späteren Zeit wiederholte. Würde man die Geschwindigkeitsintervalle statt zu 100m/sec zu 1 m/sec oder noch kleiner wählen, so würde man in der Grenze für den auf die Einheit der Intervallbreite

entfallenden Prozentsatz aller untersuchten Molekeln eine glatte Kurve finden, die nach Maxwell durch die Gleichung

$$f = \frac{dn}{dv} \cdot \frac{1}{n} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{M}{2RT} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{Mv^2}{2RT}} \cdot v^2$$

medergegeben wird.

Anders geschrieben lautet dieses nach Maxwell benannte Verteilungsgesetz der Geschwindigkeiten:

$$\frac{dn}{n} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{M}{2RT} \right)^{3/2} e^{-\frac{Mv^2}{2RT}} v^2 dv.$$

Diese Gleichung sagt aus, daß der Bruchteil — aller in einem Raum vorhandenen n Molekeln, der eine Geschwindigkeit zwischen v und $v + dv$ besitzt, proportional der Intervallbreite dv und der Funktion $e^{-\frac{Mv^2}{2RT}} \cdot v^2$ ist. M bedeutet dabei das Molekulargewicht, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur.

Wie sieht nun graphisch dargestellt die Funktion

$$f = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{M}{2RT} \right)^{3/2} e^{-\frac{Mv^2}{2RT}}$$

aus und welche Eigenschaften besitzt sie? Da alle Größen außer v konstant sind, sieht das Funktionsbild qualitativ der Kurve

$$y = e^{-x^2} \cdot x^2$$

ähnlich, die Konstanten bewirken nur eine Vergrößerung der Ordinatenwerte und eine Verengung oder Verbreiterung der Kurve.

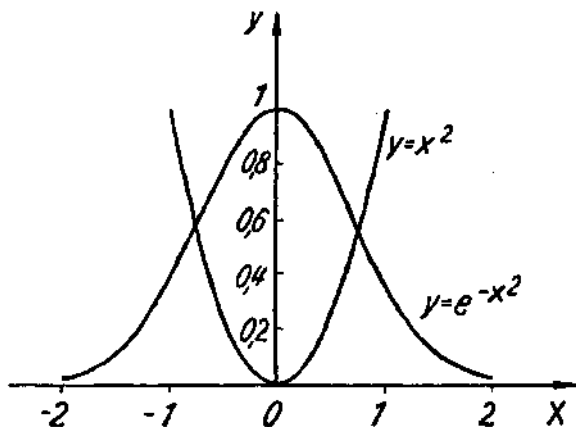


Fig. 93

$y = e^{-x^2} \cdot x^2$ setzt sich multiplikativ aus zwei Bestandteilen zusammen, der Glockenkurve und der Grundparabel (Fig. 93). Die diese Funktion darstellende Kurve muß wegen des Quadrates von x symmetrisch zur y -Achse sein. In der Nähe der Ordinatenachse muß sie einer Parabel ähnlich sein, weil e^{-x^2} in der Gegend von $x = 0$ sich nur wenig ändert und Werte ≈ 1 hat. Für $x \rightarrow +\infty$ und $x \rightarrow -\infty$ muß sich die Kurve an die x -Achse anschmiegen, weil die Kurve e^{-x^2} rapider absinkt, als die Parabel steigt. In dem Gebiet dazwischen muß also zu beiden Seiten der y -Achse ein Maximum liegen, so wie es Fig. 94 zeigt, und die Kurve

muß vier Wendepunkte aufweisen. Die Lage der Extremwerte und Wendepunkte wollen wir nun feststellen.

$$y = e^{-x^2} \cdot x^2,$$

$$\begin{aligned} \frac{dy}{dx} &= -2x e^{-x^2} x^2 + 2x e^{-x^2} = -2x^3 e^{-x^2} + 2x e^{-x^2} \\ &= 2x e^{-x^2} (1 - x^2), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2y}{dx^2} &= -6x^2 e^{-x^2} + 4x^4 e^{-x^2} + 2e^{-x^2} - 4x^2 e^{-x^2} \\ &= 2e^{-x^2} (1 - 5x^2 + 2x^4). \end{aligned}$$

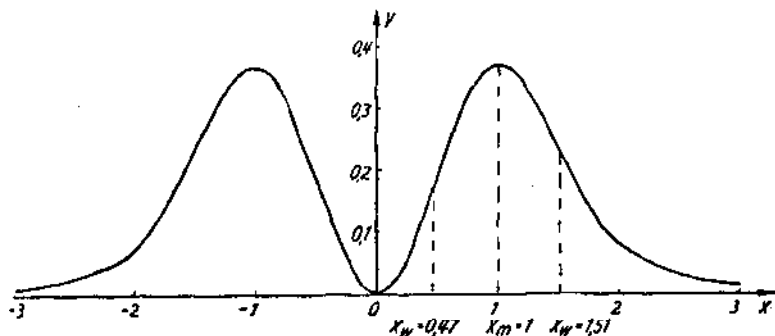


Fig. 94. Graphische Darstellung der Funktion $y = x^2 e^{-x^2}$

Extremwerte:

$$\frac{dy}{dx} = 2x \cdot e^{-x^2} \cdot (1 - x^2) = 0,$$

wenn entweder

$$x = 0 \quad \text{oder} \quad 1 - x^2 = 0,$$

weil e^{-x^2} für einen endlichen Wert von x nicht verschwindet. Also

$$x_{m_1} = 0, \quad x_{m_2} = +1, \quad x_{m_3} = -1.$$

Für $x = 0$ ist $\frac{d^2y}{dx^2} = +2$, also liegt bei $x = 0$ ein Minimum.

Für $x = \pm 1$ ist $\frac{d^2y}{dx^2}$ negativ, also liegen hier die Maxima.

Zur Ermittlung der Wendepunkte setzen wir $\frac{d^2y}{dx^2} = 0$:

$$2e^{-x^2} (1 - 5x^2 + 2x^4) = 0.$$

Der Ausdruck verschwindet, wenn die Klammer den Wert Null hat, also

$$1 - 5x^2 + 2x^4 = 0.$$

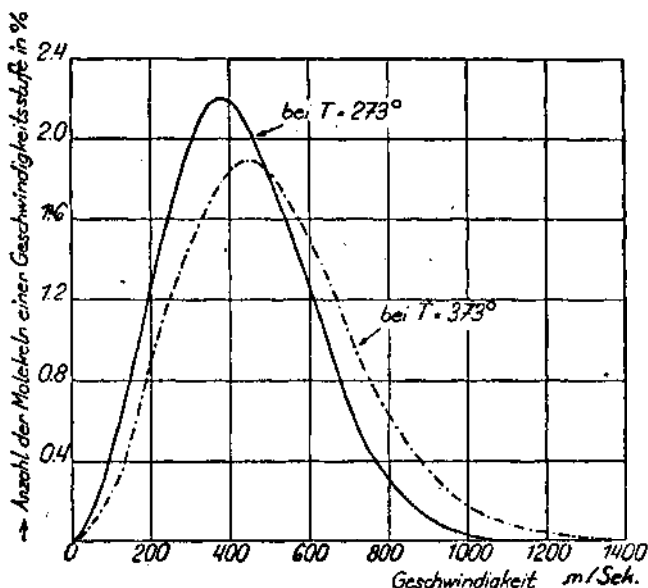


Fig. 95. Geschwindigkeits-Verteilungskurve nach Maxwell für Sauerstoff

Wir lösen diese biquadratische Gleichung auf und erhalten

$$2x^4 - 5x^2 + 1 = 0,$$

$$x^4 - \frac{5}{2}x^2 + \frac{1}{2} = 0,$$

$$x = \pm \sqrt{\frac{5}{4} \pm \sqrt{\frac{25}{16} - \frac{1}{2}}} = \pm \sqrt{\frac{5}{4} \pm \sqrt{\frac{17}{16}}} = \pm \sqrt{1,25 \pm 1,03},$$

$$x_{W_1} = +1,51, \quad x_{W_2} = -1,51, \quad x_{W_3} = +0,47, \quad x_{W_4} = -0,47.$$

Wir haben also vier Wendepunkte, wie schon in Fig. 94 gezeichnet.

Die für die kinetische Gastheorie wichtige Maxwellsche Geschwindigkeits-Verteilungskurve hat natürlich nur einen Sinn für

positive Werte von v , so daß man die Betrachtungen auf den ersten Quadranten beschränken kann. In Fig. 95 sind für zwei verschiedene Temperaturen die Verteilungskurven für O_2 dargestellt. Das Vorhandensein des Maximums bedeutet, daß es bei jeder Temperatur eine Geschwindigkeit gibt, die am häufigsten vertreten ist. Wir wollen sie nun ausrechnen. Hierzu muß $\frac{df}{dv} = 0$ sein.

$$f = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{M}{2RT} \right)^{3/2} e^{-\frac{Mv^2}{2RT}} v^2,$$

$$\frac{df}{dv} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{M}{2RT} \right)^{3/2} \left(-\frac{Mv}{RT} e^{-\frac{Mv^2}{2RT}} v^2 + 2v e^{-\frac{Mv^2}{2RT}} \right) = 0,$$

$$\frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{M}{2RT} \right)^{3/2} v e^{-\frac{Mv^2}{2RT}} \left(2 - \frac{Mv^2}{RT} \right) = 0.$$

Da bei $v = 0$ das Minimum liegt, muß die Klammer verschwinden. Damit wird

$$\frac{Mv_m^2}{RT} = 2, \quad v_m = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

v_m ergibt sich hiernach für Sauerstoff bei $0^\circ \text{C} = 273^\circ \text{K}$ mit $R = 8,31 \cdot 10^7 \text{ erg/Grad}$

$$v_m = \sqrt{\frac{2 \cdot 8,31 \cdot 10^7 \cdot 273}{32}} = 3,77 \cdot 10^4 \text{ cm/sec},$$

$$v_m = 377 \text{ m/sec}.$$

23. Die Hyperbelfunktionen

Definition und Darstellung

In der Magnetochemie, der Lehre von den magnetischen Eigenschaften chemischer Elemente und Verbindungen, sowie der Anwendung magnetischer Meßmethoden zur Lösung chemischer Probleme, spielen die sogenannten hyperbolischen Funktionen eine gewisse Rolle. Paramagnetische Stoffe, deren Molekeln ein permanentes magnetisches Dipolmoment μ besitzen, erhalten in einem magnetischen Felde von der Stärke $\mathfrak{H}$ bei der Temperatur T pro Mol (Zahl der Molekeln im Mol N) ein magnetisches Moment $\bar{\sigma}$, welches theoretisch nach Langevin (S. 260) und experimentell nach Kamerlingh-Onnes (Untersuchungen am Gadolinium-

sulfathydrat) gegeben ist durch den Ausdruck

$$\bar{\sigma} = N \mu \left[\operatorname{Ctg} \left(\frac{N \mu \mathfrak{H}}{R T} \right) - \frac{R T}{N \mu \mathfrak{H}} \right]$$

oder, wenn wir für $\frac{N \mu \mathfrak{H}}{R T}$ zur Abkürzung a setzen,

$$\bar{\sigma} = N \mu \left[\operatorname{Ctg} a - \frac{1}{a} \right] = N \mu L(a).$$

$L(a)$ ist die mathematische Bezeichnung für den Ausdruck $\operatorname{Ctg} a - \frac{1}{a}$, den man Langevin-Funktion nennt.

Das Symbol Ctg (lies: hyperbolischer Cotangens oder cotangens hyperbolicus) ist ebenso wie Sin , Cos oder Tg eine Abkürzung von gewissen oft vorkommenden Kombinationen der Exponentialfunktion.

Es bedeuten:

$$\begin{aligned} \operatorname{Sin} x &\equiv \frac{e^x - e^{-x}}{2}, & \operatorname{Cos} x &\equiv \frac{e^x + e^{-x}}{2}, \\ \operatorname{Tg} x &\equiv \frac{\operatorname{Sin} x}{\operatorname{Cos} x} = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}}, & \operatorname{Ctg} x &\equiv \frac{\operatorname{Cos} x}{\operatorname{Sin} x} = \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}}. \end{aligned}$$

Warum diese Funktionen als sinus hyperbolicus, cosinus hyperbolicus usw. bezeichnet werden, wollen wir an dieser Stelle nicht erörtern. Es mag der Hinweis genügen, daß die hyperbolischen Funktionen mit den Kreisfunktionen ($\sin x$, $\cos x$, $\operatorname{tg} x$ usw.) viele gemeinsame Eigenschaften besitzen und in ähnlicher Weise an einer Hyperbel, wie jene am Einheitskreis definiert werden.

Wir wollen aus Kenntnis des Verlaufes der Exponentialfunktion den Verlauf der hyperbolischen Funktionen ermitteln und sie differenzieren lernen.

In Fig. 81 (S. 129) waren die Funktionen e^x und e^{-x} abgebildet. Addiert man beide, so muß die resultierende Kurve symmetrisch zur y-Achse liegen und beiderseits derselben ansteigen. Subtrahiert man dagegen e^{-x} von e^x , so muß die Differenzfunktion durch eine Kurve dargestellt werden, die aus dem dritten Quadranten kommt und in den ersten durch Passieren des Koordinatenursprungs übergeht. Entwirft man die genaue Tabelle für $\operatorname{Cos} x$

und $\text{Sin } x$ und zeichnet danach die Kurven, so erhält man Fig. 96. Man nennt übrigens $\text{Cos } x$ auch die Kettenlinie, weil nach dieser Funktion eine Kette (oder ein biegsames Seil) durchhängt, wenn sie (es) an zwei Punkten festgemacht ist.

Der Verlauf von $\text{Tg } x$ und $\text{Ctg } x$ ist in Fig. 97 dargestellt.

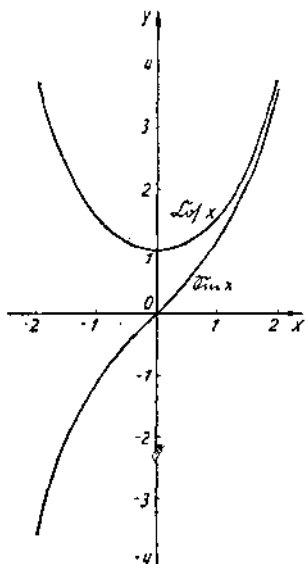


Fig. 96. Graphische Darstellung
der Funktionen
 $y = \text{Sin } x$ und $y = \text{Cos } x$

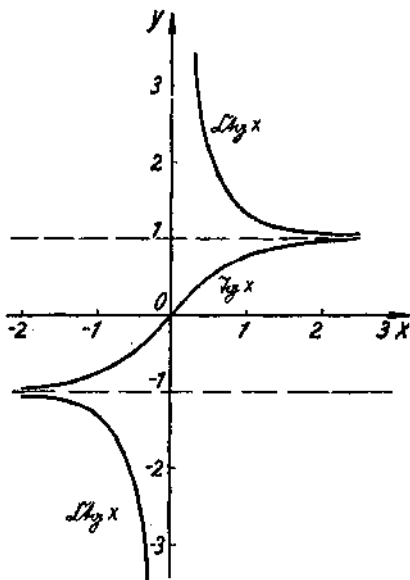


Fig. 97. Graphische Darstellung
der Funktionen
 $y = \text{Tg } x$ und $y = \text{Ctg } x$

Differentiation

Als letzte Differentiationsübung an der Exponentialfunktion wollen wir die Ableitungen der hyperbolischen Funktionen ermitteln

$$y = \text{Cos } x = \frac{e^x + e^{-x}}{2},$$

$$\frac{dy}{dx} = \frac{e^x - e^{-x}}{2} = \text{Sin } x,$$

$\frac{d \text{Cos } x}{dx} = \text{Sin } x.$

Ganz entsprechend findet man die Ableitung des $\text{Sin } x$.

$$y = \text{Sin } x = \frac{e^x - e^{-x}}{2},$$

$$\frac{dy}{dx} = \frac{e^x + e^{-x}}{2} = \text{Cos } x,$$

$\frac{d \text{Sin } x}{dx} = \text{Cos } x.$

Die zweiten Ableitungen würden nun sowohl bei $\text{Sin } x$ als auch bei $\text{Cos } x$ nach dem oben stehenden Ergebnis wieder die ursprünglichen Funktionen ergeben:

$$\frac{d^2 \text{Sin } x}{dx^2} = \text{Sin } x \quad \text{und} \quad \frac{d^2 \text{Cos } x}{dx^2} = \text{Cos } x.$$

Um die Ableitungen von $\text{Tg } x$ und $\text{Ctg } x$ zu finden, gehen wir auf die Definition dieser Funktionen zurück:

$$\text{Tg } x = \frac{\text{Sin } x}{\text{Cos } x} \quad \text{und} \quad \text{Ctg } x = \frac{\text{Cos } x}{\text{Sin } x}.$$

Unter Anwendung der Quotientenregel und der oben stehenden Ergebnisse erhalten wir

$$\frac{d \text{Tg } x}{dx} = \frac{\text{Cos } x \cdot \text{Cos } x - \text{Sin } x \cdot \text{Sin } x}{\text{Cos}^2 x} = \frac{\text{Cos}^2 x - \text{Sin}^2 x}{\text{Cos}^2 x}$$

und

$$\frac{d \text{Ctg } x}{dx} = \frac{\text{Sin } x \cdot \text{Sin } x - \text{Cos } x \cdot \text{Cos } x}{\text{Sin}^2 x} = \frac{\text{Sin}^2 x - \text{Cos}^2 x}{\text{Sin}^2 x}.$$

Nun ist aber

$$\text{Cos}^2 x = \frac{e^{2x} + 2 + e^{-2x}}{4} \quad \text{und} \quad \text{Sin}^2 x = \frac{e^{2x} - 2 + e^{-2x}}{4}$$

und damit

$$\text{Cos}^2 x - \text{Sin}^2 x = \frac{1}{4} (e^{2x} + 2 + e^{-2x} - e^{2x} + 2 - e^{-2x}) = 1.$$

So erhalten wir schließlich

$\frac{d \text{Tg } x}{dx} = \frac{1}{\text{Cos}^2 x}$

und

$\frac{d \text{Ctg } x}{dx} = -\frac{1}{\text{Sin}^2 x}.$

D. Die Kreisfunktionen

24. Darstellung und Differentiation der Kreisfunktionen

Die Kreisfunktionen $\sin x$, $\cos x$, $\operatorname{tg} x$ usw. sind für den Chemiker nicht von sehr großer Bedeutung, da er es im allgemeinen selten mit periodischen Vorgängen zu tun hat. Immerhin verwendet der Chemiker Galvanometer, deren Schwingung durch eine Sinusfunktion beschrieben wird, er arbeitet auch mit Wechselstrom,

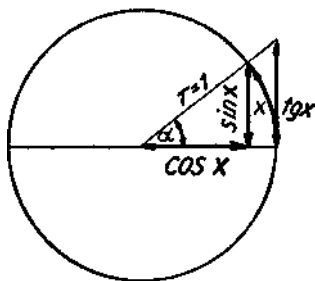


Fig. 98.

Definition der Kreisfunktionen

Richtung und Größe, in der Regel 50mal in der Sekunde, nach der Gleichung

$$U = U_0 \sin \omega t.$$

U_0 bedeutet dabei die Amplitude, ω die Kreisfrequenz und t die Zeit. Die Gleichung hat qualitativ denselben Typus wie die einfachere Funktion

$$y = \sin x$$

und daher wollen wir erst diese besprechen.

Wie aus der Elementarmathematik bekannt, sind $\sin x$, $\cos x$ usw. am Einheitskreis als gewisse Strecken definiert, wie aus Fig. 98 ersichtlich, x bedeutet dabei die Länge des zum Winkel α gehörenden Bogens und ist ein Maß für die Größe des Winkels. In der höheren Mathematik wird ein Winkel fast ausschließlich in diesem s. g. Bogenmaß gemessen und nicht in Graden, Minuten und Sekunden angegeben.

der sich mit fortschreitender Zeit sinusförmig ändert, er benutzt bei Strukturuntersuchungen die Erscheinung der Beugung von Röntgenstrahlen oder Elektronen an Materieteilchen und trifft bei der Berechnung dieser Beugungserscheinungen ebenfalls auf die Kreisfunktionen. Daher wollen wir ihre Eigenschaften kurz besprechen und ihre Differentiation üben.

Eine Wechselspannung U , die von einem guten Elektrizitätswerk geliefert wird, wechselt periodisch ihre

Die Umrechnung von Grad- auf Bogenmaß ist denkbar einfach. Der Einheitskreis hat eine Gesamtbogenlänge $2\pi \cdot 1 = 2\pi$, und diese Bogenlänge entspricht einem Winkel von 360° . Daher ist allgemein die Größe eines Winkels α in Grad gemessen

$$\alpha = \frac{360}{2\pi} x = 57,3 x,$$

wenn x die Größe des Winkels im Bogenmaß bedeutet. Es entspricht also $x = 1$ einem Winkel $\alpha = 57,3^\circ = 57^\circ 17' 45''$. Bei diesem Winkel ist die Länge des Bogens gleich der Radiuslänge.

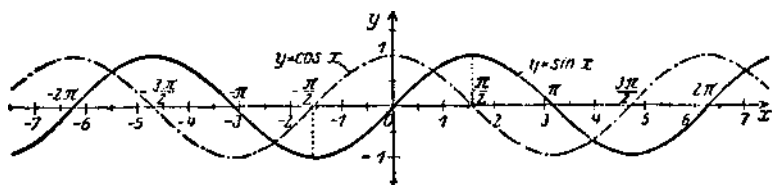


Fig. 99. Graphische Darstellung der Funktionen
 $y = \sin x$ und $y = \cos x$

Stellt man die Funktion $y = \sin x$ graphisch dar, so erhält man die in Fig. 99 dargestellte Wellenlinie, die unendlich oft um die x -Achse oszilliert. Die Funktion hat Nullstellen bei den Werten $x = n \cdot \pi$, wobei n jede beliebige ganze, positive oder negative Zahl oder auch Null sein kann. Die größte Ordinate, die sogenannte Amplitude, hat den Absolutwert 1.

Die Gleichung $U = U_0 \sin \omega t$ wird durch eine Sinuskurve dargestellt, deren Amplitude U_0 ist und deren Nulldurchgänge da liegen, wo ωt die Werte $n \cdot \pi$ annimmt, also für Zeiten $t = \frac{n\pi}{\omega}$.

Die Funktion $y = \cos x$ läßt sich aus $\sin x$ ableiten, denn es ist
 $\cos \alpha = \sin (90^\circ - \alpha)$.

Im Bogenmaß ausgedrückt, lautet diese Beziehung

$$\cos x = \sin \left(\frac{\pi}{2} - x \right).$$

Die Kosinusfunktion wird also durch eine um $\frac{\pi}{2}$ phasenverschobene Sinuskurve dargestellt und sieht so aus, wie aus Fig. 99 ersichtlich.

A s m u s, Einführung in die höhere Mathematik 11

Die Funktionen $y = \operatorname{tg} x$ und $y = \operatorname{ctg} x$ (gelegentlich auch $\tan x$ und $\cot x$ geschrieben) sind definiert als

$$\operatorname{tg} x = \frac{\sin x}{\cos x} \quad \text{und} \quad \operatorname{ctg} x = \frac{\cos x}{\sin x} = \frac{1}{\operatorname{tg} x}$$

und werden graphisch durch die in Fig. 100 wiedergegebenen Kurven dargestellt.

Um die Kreisfunktionen differenzieren zu können, müssen wir den Differenzenquotienten bilden und durch Grenzübergang den

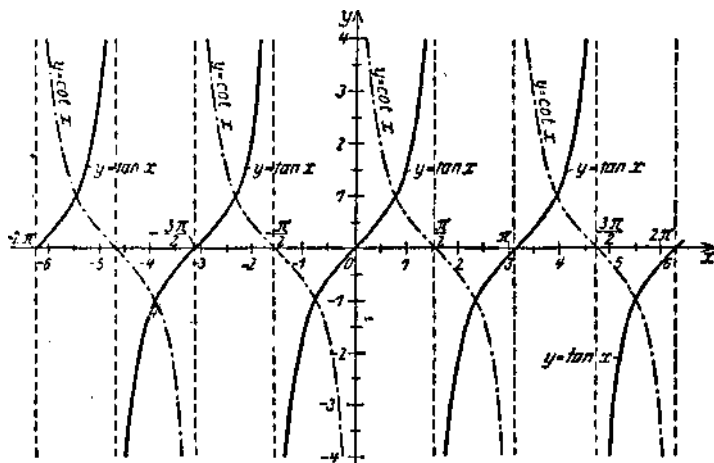


Fig. 100. Graphische Darstellung der Funktionen
 $y = \operatorname{tg} x$ und $y = \operatorname{ctg} x$

Differentialquotienten bestimmen. Wir wollen auf diesem Wege die Ableitung der Sinusfunktion suchen.

$$y = \sin x,$$

$$y + \Delta y = \sin(x + \Delta x)$$

Unter Benutzung der aus der Elementarmathematik bekannten Formel

$$\sin(\alpha + \beta) = \sin \alpha \cos \beta + \cos \alpha \sin \beta$$

erhalten wir

$$\begin{aligned} y + \Delta y &= \sin x \cos (\Delta x) + \cos x \sin (\Delta x), \\ \Delta y &= \sin x \cos (\Delta x) + \cos x \sin (\Delta x) - \sin x \\ &= \sin x [\cos (\Delta x) - 1] + \cos x \sin (\Delta x), \\ \frac{\Delta y}{\Delta x} &= \sin x \cdot \frac{\cos (\Delta x) - 1}{\Delta x} + \cos x \frac{\sin (\Delta x)}{\Delta x} \\ &= \cos x \frac{\sin (\Delta x)}{\Delta x} - \sin x \cdot \frac{1 - \cos (\Delta x)}{\Delta x}. \end{aligned}$$

Wir erweitern nun den zweiten Bruch mit $1 + \cos (\Delta x)$ und finden, da $1 - \cos^2 (\Delta x) = \sin^2 (\Delta x)$ ist,

$$\begin{aligned} \frac{\Delta y}{\Delta x} &= \cos x \cdot \frac{\sin (\Delta x)}{\Delta x} - \sin x \cdot \frac{[1 - \cos (\Delta x)][1 + \cos (\Delta x)]}{[1 + \cos (\Delta x)] \cdot \Delta x} \\ &= \cos x \cdot \frac{\sin (\Delta x)}{\Delta x} - \sin x \cdot \frac{1 - \cos^2 (\Delta x)}{[1 + \cos (\Delta x)] \cdot \Delta x} \\ &= \cos x \cdot \frac{\sin (\Delta x)}{\Delta x} - \sin x \cdot \frac{\sin^2 (\Delta x)}{[1 + \cos (\Delta x)] \cdot \Delta x} \\ &= \frac{\sin (\Delta x)}{\Delta x} \left[\cos x - \sin x \cdot \frac{\sin (\Delta x)}{1 + \cos (\Delta x)} \right]. \end{aligned}$$

Gehen wir nun zur Grenze über, so folgt

$$\frac{dy}{dx} \equiv \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta y}{\Delta x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left\{ \frac{\sin (\Delta x)}{\Delta x} \cdot \left[\cos x - \sin x \cdot \frac{\sin (\Delta x)}{1 + \cos (\Delta x)} \right] \right\}$$

Der Grenzübergang ist nicht ganz einfach durchzuführen. Wohl sieht man sofort, daß der zweite Summand in der Klammer verschwindet, denn der Nenner geht nach dem Werte 2 ($\cos 0 = 1$) und der Zähler nach 0 ($\sin 0 = 0$). Aber was ist der Grenzwert von $\frac{\sin (\Delta x)}{\Delta x}$?

Um ihn zu ermitteln, betrachten wir Fig. 98 (S. 160). Nach dieser Figur gilt folgende Ungleichung:

$$\sin x < x < \operatorname{tg} x.$$

Dividieren wir die Ungleichung durch $\sin x$, so folgt

$$1 < \frac{x}{\sin x} < \frac{1}{\cos x}.$$

Läßt man x nach Null gehen, so geht sowohl $\cos x$ als auch $\frac{1}{\cos x}$ nach 1. Damit ist auch der Grenzwert

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{x}{\sin x} = 1,$$

da $\frac{x}{\sin x}$ einerseits größer als 1, andererseits kleiner als $\frac{1}{\cos x}$ ist, in soll. Wenn $\lim_{x \rightarrow 0} \frac{x}{\sin x} = 1$ ist, ist auch $\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta x}{\sin(\Delta x)}$ und damit selbstverständlich auch

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\sin(\Delta x)}{\Delta x} = 1.$$

Das bedeutet, daß der Sinus eines Winkels dem Winkel selbst (im Bogenmaß gemessen) zahlenmäßig um so näher kommt, je kleiner dieser ist. Dasselbe gilt auch für den Tangens. Man überzeugt sich leicht davon an Hand einer Tabelle.

Tabelle 11

x	$\sin x$	$\operatorname{tg} x$	x	$\sin x$	$\operatorname{tg} x$
0,10	0,09983	0,10033	0,04	0,03999	0,04002
0,09	0,08988	0,09024	0,03	0,03000	0,03000
0,08	0,07901	0,08017	0,02	0,02000	0,02000
0,07	0,06994	0,07011	0,01	0,01000	0,01000
0,06	0,05996	0,06007	0	0	0
0,05	0,04998	0,05004			

So wird also für die Funktion $y = \sin x$ der Differentialquotient

$$\frac{dy}{dx} = \frac{d \sin x}{dx} = 1 \cdot \left(\cos x - \sin x \cdot \frac{0}{2} \right),$$

$$\frac{dy}{dx} = \cos x,$$

$$\frac{d \sin x}{dx} = \cos x.$$

Der Sinus ergibt demnach differenziert den Kosinus.

Nach diesem Ergebnis ist die Differentiation der anderen Winkelfunktionen sehr leicht. Es ist

$$\cos x = \sin \left(\frac{\pi}{2} - x \right)$$

und daher unter Anwendung der Kettenregel

$$\frac{d \cos x}{dx} = -\cos\left(\frac{\pi}{2} - x\right) = -\sin x,$$

$$\boxed{\frac{d \cos x}{dx} = -\sin x.}$$

Die Funktionen $\operatorname{tg} x$ und $\operatorname{ctg} x$ lassen sich unter Verwendung der Quotientenregel und der Kettenregel differenzieren.

Es ist

$$\operatorname{tg} x = \frac{\sin x}{\cos x},$$

$$\frac{d \operatorname{tg} x}{dx} = \frac{\cos x \cdot \cos x + \sin x \cdot \sin x}{\cos^2 x} = \frac{\cos^2 x + \sin^2 x}{\cos^2 x} = \frac{1}{\cos^2 x},$$

$$\boxed{\frac{d \operatorname{tg} x}{dx} = \frac{1}{\cos^2 x} .}$$

Für $\operatorname{ctg} x$ ergibt die Kettenregel

$$\operatorname{ctg} x = \frac{1}{\operatorname{tg} x} = (\operatorname{tg} x)^{-1},$$

$$\frac{d \operatorname{ctg} x}{dx} = -\frac{1}{\operatorname{tg}^2 x} \cdot \frac{1}{\cos^2 x} = -\frac{\cos^2 x}{\sin^2 x} \cdot \frac{1}{\cos^2 x} = -\frac{1}{\sin^2 x},$$

$$\boxed{\frac{d \operatorname{ctg} x}{dx} = -\frac{1}{\sin^2 x} .}$$

25. Die zyklometrischen Funktionen als Umkehrung der Kreisfunktionen

Eine gewisse Rolle, vor allem in der Integralrechnung, spielen die zyklometrischen Funktionen, die Umkehrungen der Kreisfunktionen.

Die Gleichung $y = \sin x$ bedeutet, daß ein Bogen von der Länge x am Einheitskreis gegeben ist und dazu die Länge der Halbsehne $\sin x$ gesucht wird. Es kann umgekehrt auch die Länge der Halbsehne gegeben sein und dazu der zugehörige Bogen gesucht werden. Dann schreibt man

$$y = \sin x$$

(arcus sinus x) und meint damit, daß man denjenigen Bogen (arcus), jetzt y genannt, sucht, dessen Sinus den Wert x hat. Entsprechend gibt es Funktionen $y = \arccos x$, $y = \operatorname{arctg} x$ usw.

Ihre graphische Darstellung ergibt sich sofort aus der Tatsache, daß es die Umkehrfunktionen der Kreisfunktionen sind. Spiegelt man z. B. $y = \sin x$ an der Geraden $y = x$, so erhält man eine der Sinuskurve entsprechende Wellenlinie, die um die y -Achse oszilliert, und diese Kurve stellt $y = \arcsin x$ dar.

Die Differentiation der zyklometrischen Funktionen kann leicht durchgeführt werden, wenn man die Kreisfunktionen zu differenzieren versteht. Man geht hier ganz ähnlich wie im Falle der Funktionen $y = e^x$ und $y = \ln x$ (S. 119) vor.

$$\begin{array}{ll} \text{Aus} & y = \arcsin x \\ \text{folgt} & x = \sin y. \end{array}$$

Durch Differentiation nach y und Benutzung der Umkehrregel ergibt sich

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dy} &= \cos y, \\ \frac{dy}{dx} &= \frac{1}{\cos y}. \end{aligned}$$

Um $\frac{dy}{dx}$ als Funktion von x darzustellen, drückt man $\cos y$ durch $\sin y$ aus und schließlich $\sin y$ durch x .

$$\frac{dy}{dx} = \frac{1}{\sqrt{1 - \sin^2 y}} = \frac{1}{\sqrt{1 - x^2}},$$

$$\boxed{\frac{d(\arcsin x)}{dx} = \frac{1}{\sqrt{1 - x^2}}}.$$

In ähnlicher Weise erhält man, was der Leser selbst nachprüfen möge,

$$\boxed{\begin{aligned} \frac{d(\arccos x)}{dx} &= -\frac{1}{\sqrt{1 - x^2}}, \\ \frac{d(\operatorname{arctg} x)}{dx} &= \frac{1}{1 + x^2}, \\ \frac{d(\operatorname{arcctg} x)}{dx} &= -\frac{1}{1 + x^2}. \end{aligned}}$$

3. KAPITEL

Näherungsverfahren zur Auflösung von Gleichungen

Problemstellung

Bei der Untersuchung der Lage von Extremwerten und Wendepunkten einer analytisch gegebenen Funktion werden die erste bzw. zweite Ableitung der Funktion gleich Null gesetzt und dann aus den so erhaltenen Bestimmungsgleichungen die gesuchten Abszissenwerte berechnet. In den vorhergehenden Paragraphen hatten wir eine Reihe solcher Beispiele durchgerechnet. Diese Beispiele waren so ausgewählt, daß die fraglichen Bestimmungsgleichungen sich leicht auflösen ließen. Das ist nun, wie schon S. 82 erwähnt, nicht immer der Fall. Algebraische Gleichungen von höherem Grade (z. B. $4x^5 + x^4 + 3x^3 + 2x^2 + x - 7 = 0$) sind nicht mehr in allgemeiner Form lösbar, ebenso nicht die transzendenten Gleichungen, also solche, bei denen die Unbekannte x im Exponenten oder unter dem Zeichen $\ln$, $\sin$, $\lg$ usw. auftritt (z. B. $e^x + \sin x^2 = 0$).

Die Wurzeln solcher Gleichungen müssen daher durch numerische oder graphische Verfahren ermittelt werden. Die einfachste graphische Methode ist die, daß man z. B. zur Auflösung der Gleichung $e^x + \sin x^2 = 0$ sich für die Funktion $y = e^x + \sin x^2$ eine Tabelle aufstellt, nach der Tabelle eine Kurve zeichnet und zusieht, wo die Nullstellen der dargestellten Funktion liegen, also wo die gezeichnete Kurve die x -Achse schneidet. Diese Methode der Auflösung einer Gleichung liefert die gesuchten Wurzeln nur angenähert. Die Güte der Annäherung hängt in erster Linie von der Größe des gewählten Zeichenmaßstabes ab.

Die graphisch ermittelten angenäherten Werte müssen durch besondere Rechenverfahren verbessert werden bis zu der Genauigkeit, die bei dem betreffenden Problem erforderlich ist. Zwei dieser

Verfahren, von denen eines eine Anwendung der Differentialrechnung darstellt, wollen wir nun kennenlernen. Wir knüpfen auch hier an ein naturwissenschaftliches Problem an.

Wenn zwei Atome oder Ionen im gebundenen Zustand als Molekel eine stabilere Konfiguration bilden als im isolierten Zustand, so kann das nur der Fall sein, wenn zwischen den beiden

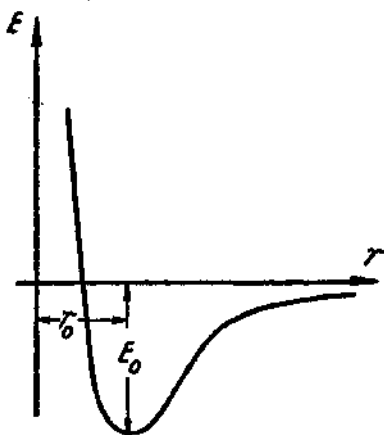


Fig. 101. Graphische Darstellung der Potentialfunktion einer Molekel

Partikeln Kräfte wirksam sind, die einer Trennung entgegenwirken. Bringt man zwei entgegengesetzt geladene Ionen zusammen, so ziehen sie sich gegenseitig an und streben aufeinander zu. Wenn nur die Anziehungskräfte vorhanden wären, müßte schließlich ein Zusammenstoß der beiden Ionen erfolgen. Das ist jedoch nicht der Fall, weil außerdem auch noch abstoßende Kräfte wirksam sind, die sich besonders stark bei kleinen Abständen bemerkbar machen. So gibt es eine gewisse Entfernung, bei welcher Anziehung und Abstoßung sich ausgleichen, und gerade in diesem Abstände befinden

sich die beiden Ionen in der Molekel. Um diesen Abstand können sie dann kleine Schwingungen ausführen. Man pflegt nun gewöhnlich nicht mit den Kräften zu rechnen, sondern betrachtet die potentielle Energie, die das System besitzt, wobei man als Nullniveau die Energie der nichtgebundenen Bestandteile willkürlich wählt. Zeichnet man sich in einem Koordinatensystem den Verlauf der potentiellen Energie E als Funktion des Atom- oder Ionenabstandes r auf, so erhält man stets das in Fig. 101 qualitativ dargestellte Kurvenbild.

Die Potentialkurve besitzt ein Minimum, dessen Abszisse r_0 den stabilen Abstand der Atome oder Ionen in der Molekel wiedergibt. Die Ordinate E_0 bedeutet diejenige Arbeit, die man aufwenden muß, um die Molekel in ihre Bestandteile zu zerlegen.

Es ist natürlich von Interesse, den Abstand r_0 berechnen zu können. Wenn der Verlauf der Funktion $E = f(r)$ analytisch

gegeben ist, so handelt es sich lediglich darum, die Abszisse des Minimums rechnerisch zu ermitteln.

Nach Born und Mayer gilt auf Grund quantenmechanischer Überlegungen für zwei einwertige Ionen folgende Potentialfunktion

$$E = -\frac{q^2}{r} + b e^{-\frac{r}{R}}.$$

q bedeutet dabei die Elementarladung, b und R sind zwei für die betreffenden Ionen charakteristische Konstanten.

Wir wollen nun in diesem Zusammenhang die Funktion

$$\begin{aligned} E &= -\frac{22}{r} + 6e^{-\frac{r}{2}} \\ &= -\frac{4}{r} + 6e^{-\frac{r}{2}} \end{aligned}$$

untersuchen und die Lage ihres Minimums feststellen.

Die Funktion setzt sich aus zwei Anteilen zusammen (Fig. 102): der im vierten Quadranten gelegenen Hyperbel

$$E_1 = -\frac{4}{r}$$

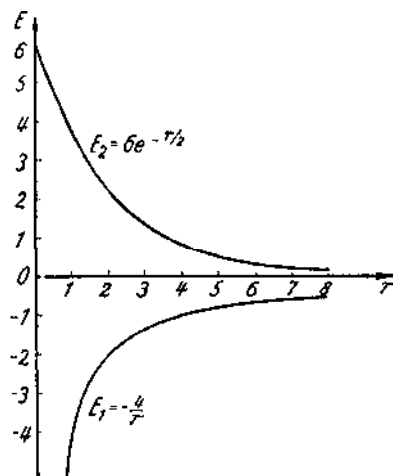


Fig. 102

und der im ersten Quadranten liegenden Exponentialfunktion

$$E_2 = 6e^{-\frac{r}{2}}$$

Die Summenkurve (Fig. 103) muß, weil die Hyperbel die negative E -Achse zur Asymptote hat, sich bei kleinen Werten von r wie diese verhalten, bei sehr großen Werten von r muß sie sich, ebenfalls wie die Hyperbel, der r -Achse von unten her nähern. Bei mittleren r -Werten liegt ein Maximum und ein Minimum, von denen uns nur das letztere interessiert.

Der Verlauf der ersten Ableitung ist bestimmt durch die Gleichung

$$\frac{dE}{dr} = \frac{4}{r^2} - 3e^{-\frac{r}{2}}$$

und wird durch die in Fig. 103 dargestellte Kurve wiedergegeben.

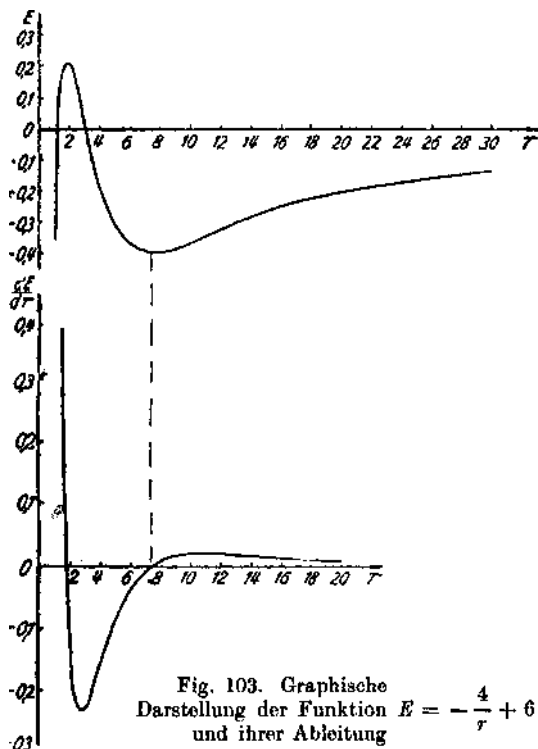


Fig. 103. Graphische Darstellung der Funktion $E = -\frac{4}{r} + 6e^{-\frac{r}{2}}$ und ihrer Ableitung

Zur Auffindung des Minimums müssen wir nun die Gleichung

$$(32) \quad \frac{4}{r^2} - 3e^{-\frac{r}{2}} = 0$$

auflösen, was aber leider in geschlossener Form nicht möglich ist. Die ungefähre Lage der rechten Nullstelle können wir der graphischen Darstellung der ersten Ableitung entnehmen. Sie liegt zwischen den Werten $r=7$ und $r=8$, was dadurch leicht zu

zeigen ist, daß man $\frac{dE}{dr}$ für diese beiden Werte ausrechnet. Es ist

$$\left(\frac{dE}{dr}\right)_{r=7} = \frac{4}{49} - 3e^{-3,5} = -0,0090,$$

$$\left(\frac{dE}{dr}\right)_{r=8} = \frac{4}{64} - 3e^{-4} = +0,0075.$$

Man könnte nun durch Probieren einen, solchen Wert r zwischen 7 und 8 finden, für den $\frac{dE}{dr}$ mit hinreichender Genauigkeit gleich Null ist, jedoch wäre ein solches unsystematisches Probieren un-zweckmäßig. Es gibt Verfahren, wie das sogenannte Newtonsche Näherungsverfahren, das Iterationsverfahren oder die Regula falsi, die durch systematische Rechnung zur Ermittlung einer Nullstelle führen. Die beiden erstgenannten Verfahren sollen im folgenden erläutert werden.

26. Das Newtonsche Näherungsverfahren

Es sei die Gleichung $f(x) = 0$ gegeben und ihre Wurzeln seien zu bestimmen. Zeichnen wir uns in der Nähe einer Nullstelle die Funktion $y = f(x)$, so erhalten wir ein Kurvenstück, das ähnlich dem in Fig. 104 dargestellten ist. Bei den Abszissen werten $x = \xi$ und $x = \xi^*$, die so nahe beieinander liegen müssen, daß der Verlauf der Funktion zwischen ihnen monoton ist, habe die Funktion die kleinen Ordinatenwerte $f(\xi)$ und $f(\xi^*)$, von denen $f(\xi)$ z. B. positiv, $f(\xi^*)$ negativ sei. ξ und ξ^* stellen dann die erste Näherung für die gesuchte Wurzel x_0 der Gleichung $f(x) = 0$ dar. Es gilt nun, diese erste Näherung zu verbessern. Zieht man im Punkte P eine Tangente an die Kurve, so schneidet diese Tangente die z -Achse bei x_1 und dieser Wert x_1 liegt näher bei x_0 als ξ , ist also eine bessere Näherung für x_0 als ξ . Der Wert x_1 läßt sich leicht ausrechnen. Die Gleichung der durch P gezogenen Tangente ist allgemein

$$y = a + b x.$$

Da die Neigung der Tangente in P die Ableitung der Funktion $y = f(x)$ für die Abszisse ξ ist, ergibt sich

$$b = f'(\xi),$$

also ist

(33)

$$y = a + f'(\xi) \cdot x,$$

und da die Tangente bei $x = \xi$ durch den Punkt P mit der Ordinate $f(\xi)$ geht, gilt die Beziehung

$$(34) \quad f(\xi) = a + f'(\xi) \cdot \xi.$$

Subtrahiert man Gl. (34) von Gl. (33), so folgt

$$y - f(\xi) = f'(\xi) \cdot (x - \xi).$$

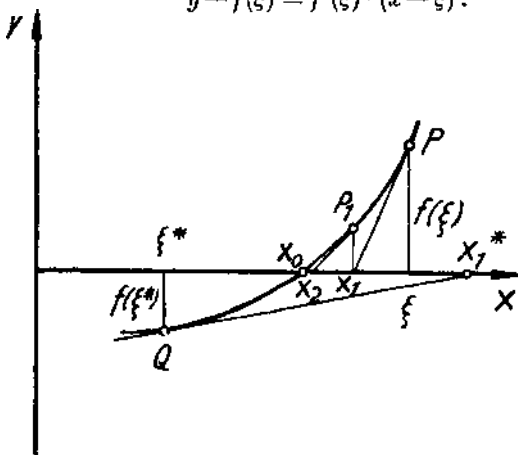


Fig. 104. Newtonsches Näherungsverfahren

Bei x_1 schneidet die Tangente die x -Achse, daher ist

$$0 - f(\xi) = f'(\xi) \cdot (x_1 - \xi)$$

und damit wird

$$x_1 = \xi - \frac{f(\xi)}{f'(\xi)}.$$

Aus der ersten Näherung ξ erhält man also die zweite Näherung x_1 durch Subtraktion der Korrektur $\frac{f(\xi)}{f'(\xi)}$.

Stellt nun x_1 noch nicht mit hinreichender Genauigkeit die gesuchte Wurzel dar, ist also $f(x_1)$ noch nicht hinreichend nahe bei Null, so muß man in ganz entsprechender Weise durch Wiederholung des Verfahrens eine noch bessere Näherung x_2 finden, für die jetzt gilt:

$$x_2 = x_1 - \frac{f(x_1)}{f'(x_1)}.$$

Reicht auch jetzt noch die Genauigkeit nicht aus, so ist das Verfahren so lange zu wiederholen, bis das Ergebnis den Anforderungen genügt.

Man kann mit der Annäherung an x_0 auch bei $x = \xi^*$ beginnen; dann führt uns der erste Tangentenschnitt mit der Abszissenachse, wie aus Fig. 104 ersichtlich, über den gesuchten Wert x_0 hinaus nach x_1^* , von hier aus vollzieht sich dann die Annäherung in der bereits beschriebenen Weise.

Wir wollen nun zu unserem speziellen Beispiel zurückkehren und die zwischen $r = 7$ und $r = 8$ liegende Wurzel der Gl. (32)

$$\frac{4}{r^2} - 3e^{-\frac{r}{2}} = 0$$

nach dem Newtonschen Verfahren ermitteln.

Die erste Ableitung der Funktion

$$\frac{dE}{dr} = \frac{4}{r^2} - 3e^{-\frac{r}{2}}$$

ist

$$\frac{d^2E}{dr^2} = -\frac{8}{r^3} + \frac{3}{2}e^{-\frac{r}{2}}$$

und somit wäre, wenn wir von $r = 7$ als erster Näherung ausgehen, die zweite Näherung ein Wert r_1 ,

$$r_1 = 7 - \frac{\frac{4}{7^2} - 3e^{-3,5}}{-\frac{8}{7^3} + \frac{3}{2}e^{-3,5}}.$$

Rechnen wir diesen Wert mit dem Rechenschieber aus, so erhalten wir

$$r_1 = 7 + 0,405 = 7,405.$$

Die nächste Näherung wäre dann

$$r_2 = 7,405 - \frac{\frac{4}{7,405^2} - 3e^{-\frac{7,405}{2}}}{-\frac{8}{7,405^3} + \frac{3}{2}e^{-\frac{7,405}{2}}},$$

und diesen Wert müßte man logarithmisch berechnen, weil die Genauigkeit des Rechenschiebers nicht mehr ausreicht. Besonders

löstig wäre dabei die Berechnung der Werte der Exponentialfunktion, da man hierbei eine zweifache Logarithmierung vornehmen müßte.

Es ist im vorliegenden Falle daher zweckmäßiger, vor Anwendung des Newtonschen Näherungsverfahrens die Gl. (32) etwas umzuformen.

Aus

$$\frac{4}{r_0^2} - 3e^{-\frac{r_0}{2}} = 0$$

folgt

$$e^{\frac{r_0}{2}} = \frac{3}{4} r_0^2,$$

und durch Logarithmieren folgt weiter

$$\frac{r_0}{2} \lg e = \lg 0,75 + 2 \lg r_0.$$

Statt die Wurzeln der Gl. (32) zu suchen, können wir dasselbe für die Gl. (35),

$$(35) \quad r_0 \cdot \frac{\lg e}{2} - \lg 0,75 - 2 \lg r_0 = 0,$$

tun. Nach Einsetzen der Zahlenwerte folgt

$$0,2171472 r_0 + 0,1249387 - 2 \lg r_0 = 0.$$

Die Funktion, deren Nullstelle wir suchen, lautet also

$$z = 0,2171472 r - 2 \lg r + 0,1249387$$

und ihre Ableitung ist

Nehmen wir $r_0 = 7$ als erste Näherung, so ist die zweite:

$$r_1 = 7 - \frac{0,2171472 \cdot 7 - 2 \lg 7 + 0,1249387}{0,2171472 - \frac{0,868589}{r}}.$$

Ogleich wir bei den höheren Näherungen auch hier logarithmisch, und zwar mit einer siebenstelligen Tafel, da eine fünfstellige nicht ausreicht, rechnen werden, ist die Rechnung wesentlich einfacher als bei der ursprünglichen Form der Gleichung, da wir hier nur ein Produkt und einen Quotienten logarithmisch zu berechnen brauchen.

So findet man für die erste Korrektur den Wert $-0,48598$ und damit

$$r_1 = 7,48598.$$

Die nächsten Näherungen sind dann

$$r_2 = 7,48598 - \frac{0,2171472 \cdot 7,48598 - 21g \, 7,48598 + 0,1249387}{0,2171472 - \frac{0,868589}{7,48598}}$$

$$= 7,48598 - 0,01978 = 7,46620,$$

und

$$r_3 = 7,46620 - 0,00004 = 7,46616.$$

Eine weitere Näherung ist nun überflüssig, wenn wir die Wurzel unserer Gleichung nur bis zur vierten Dezimalen kennen wollen, denn r_2 und r_3 unterscheiden sich erst in der fünften Dezimalen, r_0 ist damit als

$$r_0 = 7,4662$$

bestimmt. Vergleicht man die Zahlenwerte

$$r = 7,$$

$$r_1 = 7,48598,$$

$$r_2 = 7,46620,$$

$$r_3 = 7,46616$$

miteinander, so erkennt man, daß die Annäherung an r_0 so erfolgte, daß beim ersten Schritt die Nullstelle überschritten wurde, unser Wert $r = 7$ also dem Wert ξ^* in Fig. 104 entsprach. Die Annäherung erfolgte dann sehr rasch; man sagt in einem solchen Falle, daß das Verfahren gut konvergiert.

27. Das Iterationsverfahren

Das Iterationsverfahren zur Bestimmung der Wurzeln einer Gleichung ist oft bequemer in der Anwendung als das Newtonsche Näherungsverfahren. Es erfordert keine Differentiation und ist daher ohne Kenntnis der Differentialrechnung durchführbar. Wir wollen das Verfahren ebenfalls am praktischen Zahlenbeispiel durchsprechen.

Wir nehmen dieselbe Gleichung, die wir beim Newtonschen Näherungsverfahren untersucht haben.

$$(36) \quad e^{\frac{r}{2}} = \frac{3}{4} r^2.$$

Beim Iterationsverfahren kommt es darauf an, die unbekannte gesuchte Größe durch sich selbst auszudrücken, also die Gleichung auf die Form

$$r = f(r)$$

zu bringen. Dies läßt sich auf zwei Arten erreichen. Entweder wir stellen Gl. (36) dar als

$$(37) \quad \begin{aligned} e^{\frac{r}{2}} &= 0,75 r^2, \\ r &= \sqrt{\frac{r}{e^{\frac{r}{2}}}} \cdot 0,75 \end{aligned}$$

oder wir logarithmieren Gl. (36) und lösen dann nach r auf:

$$(38) \quad \begin{aligned} \frac{r}{2} \lg e &= \lg 0,75 + 2 \lg r, \\ r &= \frac{2 \lg 0,75 + 4 \lg r}{\lg e} = \frac{-0,24988 + 4 \lg r}{0,43429}. \end{aligned}$$

Wir wollen nun zunächst Gl. (38) weiter untersuchen.

Es wird ein Näherungswert für r , den man etwa durch Zeichnung ermittelt hat, in die rechte Seite der Gleichung eingesetzt und damit ein neuer Wert von r ausgerechnet. Dieses Verfahren wird dann mehrmals wiederholt. Man legt sich zweckmäßigerweise eine kleine Tabelle nach folgendem Muster an (Tabelle 12). Aus dem Näherungswert $r = 7,00$ erhält man so den ersten verbesserten Wert $r_1 = 7,21$. Setzt man diesen in die rechte Seite der Gl. (38) ein, so erhält man den zweiten verbesserten Wert $r_2 = 7,33$. So findet man eine Folge von Zahlenwerten, die einem bestimmten Werte r_0 zustrebt. Die Differenzen der aufeinanderfolgenden Werte werden immer kleiner, die beiden letzten Tabellenwerte unterscheiden sich bis in die vierte Dezimale nicht mehr voneinander. Der Wert 7,4662 ist mit dem nach dem Newtonsehen Verfahren berechneten identisch.

Tabelle 12

r	$\lg r$	$4 \lg r$	$4 \lg r - 0,24988$	$r = \frac{4 \lg r - 0,24988}{0,43429}$	
7,00	0,84510	3,38040	3,13052	7,21	Rechen- Schieber
7,21	0,85794	3,43176	3,18188	7,33	
7,33	0,86510	3,46040	3,21052	7,40	
7,40	0,86923	3,47692	3,22704	7,44	
7,44	0,87157	3,48628	3,23640	7,45	
7,45	0,87216	3,48864	3,23876	7,4577	Fünfstellige Logarithmentafel
7,4577	0,87260	3,49040	3,24052	7,4617	
7,4617	0,87284	3,49136	3,24148	7,4640	
7,4640	0,87297	3,49188	3,24200	7,4650	
7,4650	0,87303	3,49212	3,24224	7,4655	
7,4655	0,87306	3,49224	3,24236	7,4660	
7,4660	0,87309	3,49236	3,24248	7,4662	
7,4662	0,87310	3,49240	3,24252	7,4662	
7,4662					
7,4662					

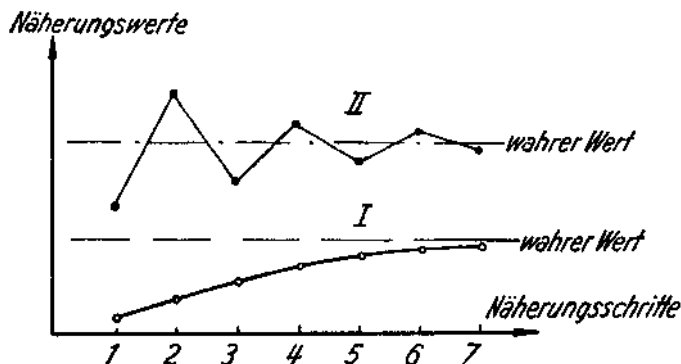


Fig. 105. Schematische Darstellung der Annäherung an die gesuchte Gleichungswurzel beim Iterationsverfahren

Die Ausführung der Division in der letzten Kolonne der Tabelle kann zunächst mit dem Rechenschieber durchgeführt werden, erst zum Schluß benutzen wir eine fünfstellige Logarithmentafel.

Das Verfahren konvergierte in unserem Beispiel nicht so rasch wie das Newtonsche, war aber, was die Rechnung anbetrifft, bequemer.

Die Annäherung an den gesuchten Wert braucht nicht unbedingt stets so zu erfolgen wie bei diesem Beispiel, nämlich von einer Seite her (Kurvenzug I der Fig. 105); die Annäherung kann auch oszillierend erfolgen. Hierbei schwanken die Näherungswerte um den wahren Wert, wobei die Schwankungen mit fortschreitender Näherung immer geringer werden, wie es der Kurvenweg II der Fig. 105 zeigt.

Sehen wir jetzt, was das Iterationsverfahren, angewandt auf die Gl. (37), ergibt! Wir legen uns wieder eine Tabelle an und verfahren nach dem gleichen Schema wie oben.

Tabelle 13

r	$\frac{r}{2}$	$\frac{r}{e^{\frac{r}{2}}}$	$\frac{\frac{r}{e^{\frac{r}{2}}}}{0,75}$	$r = \sqrt{\frac{r}{e^{\frac{r}{2}}}} \cdot 0,75$
7,00	3,50	33,12	44,2	6,65
6,65	3,33	27,9	37,3	6,11
6,11	3,06	21,3	28,4	5,33

Man erkennt deutlich, daß die „verbesserten“ r -Werte von Schritt zu Schritt immer schlechter werden und daß die Differenzen aufeinanderfolgender r -Werte statt abzunehmen, immer größer werden. Man sagt in einem solchen Falle, daß das Verfahren divergiert. Ein divergentes Verfahren ist natürlich zur Auflösung einer Gleichung nicht zu verwenden. Es gibt strenge mathematische Kriterien, die eine Aussage darüber gestatten, wann das Iterationsverfahren konvergiert und wann es divergiert. Statt diese Kriterien anzuwenden, probiert man in der Praxis einfach aus, ob der eingeschlagene Weg der richtige ist. Nach wenigen Näherungsschritten erkennt man schon, ob das Verfahren konvergiert oder ob es divergiert und daher verworfen **werden muß**.

4. KAPITEL

Reihendarstellung von Funktionen

Nehmen wir eine Logarithmentafel zur Hand oder betrachten die Tabelle, in der die Exponentialfunktion auf S. 121 dargestellt ist! Wir finden da zu jedem Werte x den entsprechenden Funktionswert $y = \lg x$ bzw. $y = e^x$. Jeder Schüler benutzt eine Logarithmentafel und empfindet es als besondere Erleichterung des Rechnens, daß man z. B. die Multiplikation zweier Zahlen auf die Addition ihrer Logarithmen zurückführen kann, er macht sich aber kaum Gedanken darüber, wie denn eigentlich eine solche Logarithmentafel entstanden ist.

Was wissen wir zunächst von der Exponentialfunktion und der Funktion $y = \lg x$? Eigentlich sehr wenig Qualitatives und praktisch gar nichts Quantitatives! Betrachten wir zunächst $y = e^x$!

Qualitativ wissen wir von dieser Funktion, daß sie im ersten und zweiten Quadranten liegen muß, daß sie monoton ansteigt, die negative x -Halbachse zur Asymptote hat und daß ihre Neigung in jedem Punkte den Wert der Ordinate hat. Über die Funktionswerte wissen wir nur, daß $y = 1$ für $x = 0$ ist; alle anderen Ordinatenwerte können wir nicht berechnen, weil wir die Zahl e potenzieren müßten und e ja unendlich viele Stellen nach dem Komma besitzt. Rechnen wir z. B. e^2 als $2,7^2$, so ist das bestimmt falsch, weil wir nicht alle Dezimalstellen berücksichtigt haben, und das können wir unter keinen Umständen tun.

Genau so ist es beim Logarithmus. Wir können über den qualitativen Verlauf des Logarithmus etwas aussagen, aber die einzige quantitative Aussage, die wir machen können, ist, daß $\lg x = 0$ für $x = 1$ sein muß, da jede Zahl hoch Null genommen Eins ergibt.

Wir sind auch in der Lage, z. B. die Exponentialfunktion zu differenzieren. Es ist ja stets $y' = y'' = y''' = \dots = e^x$; be-

rechnen können wir aber nur die Ableitungen an der Stelle $x = 0$, sie haben da alle den Wert $e^0 = 1$.

So eigenartig es vielleicht zunächst erscheint, dank der Kenntnis eines Wertes der Exponentialfunktion und der Möglichkeit, alle ihre Ableitungen an einer bestimmten Stelle, nämlich bei $x = 1$, auszurechnen, sind wir auch in der Lage, alle anderen Werte der Exponentialfunktion zu finden und sie dann in einer Tabelle zusammenzustellen. Die folgenden Ausführungen sollen zeigen, wie das geschehen kann.

28. Der Begriff der Potenzreihe

Die meisten empirisch ermittelten Funktionen, die für Chemie und Physik von Bedeutung sind, stellen nicht ein streng gültiges mathematisches Gesetz dar, sondern die aufgestellten Gleichungen beschreiben das Verhalten einer an sich unbekannten Funktion innerhalb gewisser, durch die Versuchsbedingungen gegebenen Grenzen. Auf S. 24 hatten wir ein solches „Gesetz“ über die Drehung der Polarisationssebene des linear polarisierten Lichtes in Rohrzuckerlösungen kennengelernt.

Bei Verwendung eines 1 dm langen Rohres war

$$\alpha = 66,5 \cdot c$$

(wir schreiben jetzt statt α_{20}^D kürzer einfach α). Diese Gleichung sagte aus, daß zwischen dem Drehwinkel und der Konzentration Proportionalität besteht, die Funktion also durch eine gerade Linie durch den Koordinatenursprung dargestellt werden kann. Das Steigungsmaß der Geraden, also die Zahl 66,5, nennt man die spezifische Drehung $[\alpha]$. Es ist also in Buchstaben geschrieben

$$(39) \quad \alpha = [\alpha] \cdot c.$$

Diese Gleichung stellt nun aber kein strenges Gesetz in dem Sinne dar, daß sie die Versuchsergebnisse genau richtig für jede Konzentration wiedergibt. Macht man genauere Messungen oder geht zu höheren Konzentrationen über, so stimmt die Gleichung nicht mehr und wir müssen dann statt $\alpha = 66,5 \cdot c$ eine andere Gleichung, nämlich

$$(40) \quad \alpha = 66,456 \cdot c + 0,00870 \cdot c^2$$

verwenden. Das kommt daher, daß die spezifische Drehung $[\alpha]$ keine Konstante, sondern selbst eine Funktion der Konzentration ist, die man aber nicht kennt.

Man kann nun in erster Näherung die Annahme machen, $[\alpha]$ sei eine lineare Funktion der Konzentration, sei also durch die Gleichung

$$[\alpha] = [\alpha]_I + [\alpha]_{II} \cdot c$$

mit den Konstanten $[\alpha]_I$ und $[\alpha]_{II}$ darstellbar.

Setzt man diesen Ansatz in Gl. (39) ein, so erhält man

$$(41) \quad \alpha = [\alpha] \cdot c = ([\alpha]_I + [\alpha]_{II} \cdot c) \cdot c = [\alpha]_I c + [\alpha]_{II} c^2.$$

Die Versuche zeigen dann, daß die Konstanten $[\alpha]_I$ und $[\alpha]_{II}$ die Werte 66,456 bzw. 0,00870 haben. Leider erweist es sich bei noch genaueren Versuchen, daß auch die Gl. (40) nicht vollständig stimmt, sondern daß genauere und erweiterte Versuchsergebnisse durch die Gl. (42),

$$(42) \quad \alpha = 66,456 \cdot c + 0,00870 \cdot c^2 - 0,000235 \cdot c^3,$$

dargestellt werden müssen.

Man kann sich diese Gleichung so entstanden denken, daß die „Konstante“ $[\alpha]_{II}$ in Gl. (41) selbst wieder eine lineare Funktion der Konzentration ist, also

$$[\alpha]_{II} = [\alpha]_2 + [\alpha]_{III} \cdot c$$

und damit

$$\alpha = [\alpha]_I \cdot c + ([\alpha]_2 + [\alpha]_{III} \cdot c) \cdot c^2 = [\alpha]_I c + [\alpha]_2 c^2 + [\alpha]_{III} c^3,$$

wobei $[\alpha]_{III}$ den Wert $-0,000235$ hat.

Diese letzte Gleichung beschreibt nun das tatsächliche Verhalten sehr gut, aber es ist immerhin denkbar, daß noch genauere Messungen auch durch diese Gleichung nicht befriedigend wiedergegeben würden. Man kann dann den eingeschlagenen Weg weiter verfolgen, also annehmen, daß auch $[\alpha]_{III}$ keine Konstante, sondern eine lineare Funktion der Konzentration ist, und kann dann mit

$$[\alpha]_{III} = [\alpha]_3 + [\alpha]_{IV} \cdot c$$

den Drehwinkel als

$$\alpha = [\alpha]_I c + [\alpha]_2 c^2 + [\alpha]_3 c^3 + [\alpha]_{IV} c^4$$

darstellen.

Dieser Prozeß läßt sich in Gedanken beliebig lange fortsetzen und man kann so die unbekannte Funktion $\alpha = f(c)$ durch eine sogenannte Potenzreihe beliebig gut annähern, mit anderen Worten, die Funktion durch eine Potenzreihe darstellen.

Daß eine solche Darstellung einer Funktion durch eine Reihe möglich ist, soll die Fig. 106 erläutern.

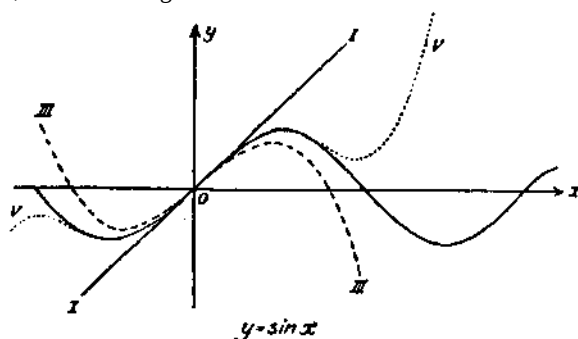


Fig. 106. Näherungsweise Darstellung der Sinusfunktion durch Parabeln

$$I \quad y = x; \quad III \quad y = x - \frac{x^3}{3!}; \quad V \quad y = x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!}$$

In dieser Figur ist graphisch der Verlauf der Funktion $y = \sin x$ dargestellt. Diese wird, wie schon S. 161 ausgeführt, durch eine Wellenlinie dargestellt, die unendlich oft um die x-Achse oszilliert, die Abszissenachse bei $0, \pi, 2\pi, 3\pi \dots, -\pi, -2\pi, -3\pi$ usw. schneidet und deren Ordinaten zwischen den Werten $y = 1$ und $y = -1$ liegen.

In einem gewissen Bereich in der Nähe des Koordinatenursprungs läßt sich die Sinusfunktion durch die gerade Linie

$$y = x$$

annähern. Eine bessere Annäherung ergibt schon die kubische Parabel

$$y = x - \frac{x^3}{3!} = x - \frac{x^3}{1 \cdot 2 \cdot 3} = x - \frac{x^3}{6}.$$

Diese Kurve schmiegt sich der Sinuslinie schon besser an als die Gerade, und noch besser tut dies die Parabel fünften Grades:

$$y = x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} = x - \frac{x^3}{6} + \frac{x^5}{120}.$$

Untersucht man diese sogenannten Schmiegun g s p a r a b e l n auch von noch höherem Grade, so findet man, daß sie die Sinuslinie um so besser annähern, je mehr Summanden sie enthalten. So kann dann die Sinusfunktion durch eine Potenzreihe mit unendlich vielen Gliedern dargestellt werden, die nach folgendem Schema gebildet ist:

$$y = \sin x = x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} - \frac{x^7}{7!} + \frac{x^9}{9!} - + \dots$$

Daß eine solche Reihe mit unendlich vielen Gliedern überhaupt einen definierten endlichen Wert besitzen kann, dürfte aus der Elementarmathematik bekannt sein. Man pflegt ja im mathematischen Schulunterricht die fallende unendliche geometrische Reihe zu behandeln, eine Reihe, die nach dem Schema

$$S = 1 + q + q^2 + q^3 + q^4 + \dots$$

gebildet ist, wobei q einen beliebigen echten Bruch bedeutet. Die Summe S der unendlich vielen Glieder dieser Reihe ist, wie ebenfalls aus der Elementarmathematik bekannt,

$$S = \frac{1}{1-q}.$$

Demnach hat

$$\begin{aligned} S &= 1 + \frac{1}{2} + \left(\frac{1}{2}\right)^2 + \left(\frac{1}{2}\right)^3 + \left(\frac{1}{2}\right)^4 + \dots \\ &= 1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{4} + \frac{1}{8} + \frac{1}{16} + \dots \end{aligned}$$

den endlichen Wert

$$S = \frac{1}{1 - \frac{1}{2}} = 2.$$

Wenn es nun möglich ist, eine Funktion $y = f(x)$ durch eine Potenzreihe als

$$y = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + a_4 x^4 + \dots$$

darzustellen, so muß man, wenn dieser Darstellung ein praktischer Wert zukommen soll, die konstanten Koeffizienten a_0, a_1, a_2, a_3 usw. berechnen können.

Liegt die Funktion tabelliert (etwa aus Versuchsergebnissen, wie bei der Drehung der Polarisations ebene in Zuckerlösungen) vor, so

lassen sich die Koeffizienten nach bestimmten rechnerischen Verfahren, die noch später besprochen werden (Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate. S. 349), aus den vorliegenden Funktionswerten ausrechnen und dadurch die unbekannte Funktion innerhalb eines bestimmten Intervalles durch eine Gleichung obiger Art darstellen. Die nicht gemessenen Zwischenwerte der Funktion lassen sich dann aus der Gleichung berechnen.

Es kann aber auch der Fall vorliegen, daß eine Funktion, von der man nur die allgemeinen Eigenschaften kennt, etwa $y = e^x$, durch eine Reihe dargestellt werden soll. In diesem Falle genügt die Kenntnis der Ordinate und der Ableitungen dieser Funktion an einer bestimmten Stelle, um die Koeffizienten a_0, a_1, a_2 usw. zu berechnen. Das wollen wir jetzt zeigen.

29. Die MacLaurin-Reihe

Es sei die Funktion $y = f(x)$ darstellbar durch eine Potenzreihe

$$y = f(x) = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + \dots,$$

dann sind die Ableitungen der Funktion ebenfalls darstellbar durch Potenzreihen, welche wie folgt lauten:

$$y' = f'(x) = a_1 + 2a_2 x + 3a_3 x^2 + 4a_4 x^3 + 5a_5 x^4 + \dots,$$

$$y'' = f''(x) = 2a_2 + 2 \cdot 3a_3 x + 3 \cdot 4a_4 x^2 + 4 \cdot 5a_5 x^3 + \dots,$$

$$y''' = f'''(x) = 2 \cdot 3a_3 + 2 \cdot 3 \cdot 4a_4 x + 3 \cdot 4 \cdot 5a_5 x^2 + \dots,$$

$$y^{IV} = f^{IV}(x) = 2 \cdot 3 \cdot 4a_4 + 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 5a_5 x + \dots.$$

Für den speziellen Abszissenwert $x = 0$ nimmt die Funktion und ihre Ableitungen folgende Werte an.

$$\begin{aligned} f(0) &= a_0 + a_1 \cdot 0 + a_2 \cdot 0^2 + a_3 \cdot 0^3 + \dots = a_0, \\ f'(0) &= a_1 &= 1! \cdot a_1, \\ f''(0) &= 2a_2 &= 2! \cdot a_2, \\ f'''(0) &= 2 \cdot 3a_3 = 1 \cdot 2 \cdot 3a_3 &= 3! \cdot a_3, \\ f^{IV}(0) &= 2 \cdot 3 \cdot 4a_4 = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4a_4 &= 4! \cdot a_4, \end{aligned}$$

und ganz allgemein ist die n -te Ableitung an der Stelle $x = 0$

$$f^n(0) = n! \cdot a_n.$$

So lassen sich also die gesuchten Koeffizienten ausdrücken durch den Funktionswert und die Ableitungswerte an der Stelle $x = 0$.

$$a_0 = f(0), \quad a_1 = f'(0), \quad a_2 = \frac{f''(0)}{2!}, \quad a_3 = \frac{f'''(0)}{3!} \text{ usw.}$$

Die gesuchte Reihe, die wir als MacLaurin-Reihe bezeichnen, nimmt so die Form an:

$$f(x) = f(0) + f'(0)x + \frac{f''(0)}{2!}x^2 + \frac{f'''(0)}{3!}x^3 + \frac{f^{IV}(0)}{4!}x^4 + \dots$$

Kennt man also den Funktionswert an der Stelle $x = 0$ und vermag da auch die Ableitungen zu bilden, so läßt sich eine Reihendarstellung der Funktion angeben.

Wir wollen als erste Anwendung die Reihe für $y = e^x$ aufstellen. Zu diesem Zweck müssen wir erst die Ableitungen von e^x bilden und dann deren Wert für $x = 0$ berechnen. Nun ist dies sehr einfach, denn aus

$$y = e^x$$

folgt

$$y' = y'' = y''' = y^{IV} = \dots = e^x$$

und daher

$$f'(0) = f''(0) = f'''(0) = \dots = e^0 = 1.$$

Da wir auch den Funktionswert an der Stelle $x = 0$ kennen (den einzigen, den wir überhaupt angeben können!), nämlich

$$f(0) = e^0 = 1,$$

folgt für die gesuchte Reihe

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \frac{x^4}{4!} + \frac{x^5}{5!} + \dots$$

Nun sind wir in der Lage, die Funktion $y = e^x$ zu tabellieren. Suchen wir z. B. den Funktionswert an der Stelle $x = 1$, so setzen wir diesen Wert in die Reihe ein und finden

$$y_{x=1} = e^1 = e = 1 + 1 + \frac{1}{2!} + \frac{1}{3!} + \frac{1}{4!} + \frac{1}{5!} + \dots$$

Je nachdem, wie viele Summanden wir berücksichtigen, erhalten wir den gesuchten Wert mehr oder minder genau. So ist z. B. e berechnet mit fünf Gliedern der Reihe

$$e \approx 1 + 1 + 0,5 + 0,16667 + 0,04167 = 2,70834.$$

Nimmt man das nächste Glied $\frac{1}{6!} = 0,00834$ hinzu, so ergibt sich 2,71668. Das nächste Glied $\frac{1}{6!} = 0,00139$ ergibt

$$e \approx 2,71807,$$

und nimmt man schließlich noch $\frac{1}{7!} = 0,00020$ hinzu, so folgt

$$e \approx 2,71827.$$

So kann man e^1 oder jeden anderen Wert e^x mit beliebiger Genauigkeit ausrechnen.

Dabei muß etwas besonders hervorgehoben werden: die in einer Tabelle zusammengestellten Werte e^x sind selbstverständlich nicht die genauen Funktionswerte, sondern nur mehr oder minder gute Näherungswerte, denn sie sind stets mit einer Reihenentwicklung berechnet, die nach einer Anzahl von Gliedern abgebrochen wurde. Der in der Tabelle enthaltene Funktionswert kommt also streng genommen nicht e^x , sondern einer Schmiegunngsparabel zu. Praktisch sind aber beide Werte so wenig verschieden, daß sie als gleich betrachtet werden können.

Wenn man jedoch bei Rechnungen mit Reihen, wie wir sie noch durchführen werden, in Gedanken stets alle unendlich vielen Glieder als zur Reihe gehörend auffaßt, so stellt die Reihe nicht bloß eine Näherung der Funktion dar, sondern sie ist die Funktion selbst in der Schreibweise einer Reihe.

30. Die Taylor-Reihe

Nicht jede Funktion läßt sich in eine MacLaurin-Reihe entwickeln, denn dazu bedarf es der Kenntnis von $f(0)$. Wollten wir z. B. $y = \ln x$ an der Stelle $x = 0$ entwickeln, so ginge das nicht, denn für $x = 0$ ist $\ln x$ gar nicht definiert. Bei Annäherung an diese Stelle wächst ja der Funktionswert über jeden angebbaren Betrag. In einem solchen Falle genügt es, wenn man für irgendeinen Wert $x = a$ den Funktionswert kennt und an dieser Stelle die Funktion ableiten kann, dann läßt sich die Funktion in eine

sogenannte Taylor-Reihe entwickeln, die folgendermaßen lautet:

$$f(x) = f(a) + f'(a)(x-a) + \frac{f''(a)}{2!}(x-a)^2 + \\ + \frac{f'''(a)}{3!}(x-a)^3 + \dots$$

Auf S. 19 hatten wir eine Gleichung für die Abhängigkeit der Siedetemperatur des Schwefels vom Druck kennengelernt. Sie ist nichts weiter als eine nach dem dritten Gliede abgebrochene Taylor-Reihe der empirisch ermittelten Funktion $t_s = f(p)$.

Die MacLaurin-Reihe ist natürlich ein Spezialfall der Taylor-Reihe, bei dem $a = 0$ ist.

Die Funktion $y = \ln x$ läßt sich an der Stelle $a = 1$ entwickeln, da wir ja wissen, daß $\ln 1 = 0$ ist. Die Ableitungswerte an dieser Stelle lassen sich auch leicht bestimmen. Sie lauten:

$$\begin{array}{ll} f(x) = \ln x, & f(1) = \ln 1 = 0, \\ f'(x) = \frac{1}{x}, & f'(1) = +\frac{1}{1} = +1, \\ f''(x) = -\frac{1}{x^2}, & f''(1) = -\frac{1}{1} = -1, \\ f'''(x) = +\frac{2}{x^3}, & f'''(1) = +\frac{2}{1} = +2!, \\ f^{IV}(x) = -\frac{2 \cdot 3}{x^4}, & f^{IV}(1) = -\frac{2 \cdot 3}{1} = -3!, \\ f^V(x) = +\frac{2 \cdot 3 \cdot 4}{x^5}, & f^V(1) = +\frac{2 \cdot 3 \cdot 4}{1} = +4!. \end{array}$$

Damit erhält man für die Entwicklung des Logarithmus

$$\begin{aligned} \ln x &= 0 + (x-1) - \frac{(x-1)^2}{2!} + \frac{2! (x-1)^3}{3!} - \frac{3! (x-1)^4}{4!} + \\ &\quad + \frac{4! (x-1)^5}{5!} - + \dots, \\ \ln x &= (x-1) - \frac{(x-1)^2}{2} + \frac{(x-1)^3}{3} - \frac{(x-1)^4}{4} + \\ &\quad + \frac{(x-1)^5}{5} - + \dots. \end{aligned}$$

Dies ist eine Reihenentwicklung für die Funktion $y = \ln x$ und damit natürlich auch für $y = \lg x$, da beide sich nur durch den Faktor 2,30 unterscheiden.

Für die Berechnung einer Logarithmentafel verwendet man diese Reihe allerdings nicht, sondern eine andere, die durch eine kleine Umformung aus der obigen entsteht, und das aus einem Grunde, den wir bisher noch nicht erwähnt haben.

31. Konvergenz und Divergenz von Reihen

Setzen wir in der für den Logarithmus abgeleiteten Reihenentwicklung x -Werte ein, die kleiner als 2 sind, so läßt sich $\ln x$ berechnen, und zwar um so genauer, je mehr Glieder der Reihe wir berücksichtigen. Die Reihe hat trotz ihrer unendlich vielen Glieder einen bestimmten endlichen Wert, ähnlich wie es bei der erwähnten unendlichen geometrischen Reihe der Fall war. Man sagt, daß die Reihe konvergiert.

Wenn wir aber in der Reihe für den Logarithmus z. B. $x = 3$ einsetzen, so erhalten wir

$$\ln 3 = 2 - \frac{4}{2} + \frac{8}{3} - \frac{16}{4} + \frac{32}{5} - \dots$$

Würde man jetzt versuchen, durch Hinzunehmen immer weiterer Glieder $\ln 3$ auszurechnen, so würde man feststellen, daß das Ergebnis sich nicht immer besser einem bestimmten Wert nähert, sondern über jeden angebbaren Betrag hinaus wächst. Man sagt, die Reihe divergiert.

Eine divergente Reihe ist natürlich für die Berechnung von Funktionswerten wertlos, nur eine konvergente kann hierzu verwendet werden.

Es gibt Reihen, die für alle x -Werte konvergieren, z. B. die MacLaurin-Reihen für e^x , $\sin x$, $\cos x$; es gibt aber auch Reihen, die für gewisse x -Werte konvergieren, für andere hingegen divergieren, wie z. B. die angegebene Reihe für $\ln x$. Sie konvergiert für die Werte x zwischen 0 und 2, divergiert aber außerhalb dieses Gebietes.

Es gibt exakte Kriterien dafür, ob eine Reihe konvergiert oder nicht. Es würde aber den Rahmen dieses Buches übersteigen,

diese Kriterien im einzelnen zu besprechen. Es muß daher auf die mathematischen Lehrbücher verwiesen werden. Erwähnt sei lediglich die Forderung für die Konvergenz einer Reihe, daß ihre Glieder von einer bestimmten Stelle an immer kleiner werden müssen. Jedoch ist dies lediglich eine notwendige, aber keine hinreichende Bedingung.

So ist z. B. die sogenannte harmonische Reihe

$$H = 1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{3} + \frac{1}{4} + \frac{1}{5} + \frac{1}{6} + \frac{1}{7} + \frac{1}{8} + \frac{1}{9} + \cdots$$

divergent (sie divergiert allerdings schwach), obgleich jedes Glied kleiner ist als das vorhergehende. Ihre Divergenz läßt sich leicht durch die Aufstellung einer Vergleichsreihe zeigen, deren Glieder kleiner als die Glieder der harmonischen Reihe (oder höchstens gleich) sind. Man nennt eine solche Vergleichsreihe eine Minorante. Eine solche Minorante der harmonischen Reihe ist z. B.

$$M = 1 + \frac{1}{2} + \underbrace{\frac{1}{4} + \frac{1}{4}}_{\frac{1}{2}} + \underbrace{\frac{1}{8} + \frac{1}{8} + \frac{1}{8} + \frac{1}{8}}_{\frac{1}{2}} + \underbrace{\frac{1}{16} + \cdots}_{\frac{1}{2}}.$$

Die einzelnen Glieder der Minorante lassen sich in angegebener Weise zusammenfassen, und so erhält man

$$M = 1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \cdots.$$

Daß ihr Wert bei unendlich vielen Gliedern über jede Grenze hinauswächst, ist augenscheinlich. Wenn die Minorante der harmonischen Reihe also divergent ist, dann muß es die harmonische Reihe selbst erst recht sein, da ihre Glieder ja denen der Vergleichsreihe gleich oder sogar größer als diese sind.

32. Das Rechnen mit Reihen

Da eine konvergierende unendliche Reihe bei Berücksichtigung ihrer sämtlichen Glieder vollberechtigt an Stelle der Funktion treten kann, lassen sich alle Rechenoperationen statt mit der Funktion selbst mit ihrer Reihe durchführen. Man kann also Reihen addieren, multiplizieren, differenzieren und (was wir noch

später kennenlernen werden) integrieren, so, als ob man mit den Funktionssymbolen selbst operieren würde. Besonders die Integration von Reihen ist von großer Bedeutung.

An einigen Beispielen wollen wir die Anwendbarkeit der uns bekannten Rechenoperationen auf die Reihen zeigen.

Die Reihenentwicklung für $\sin x$ haben wir schon auf S. 183 kennengelernt. Man überzeuge sich durch Bildung von $f(0)$, $f'(0)$, $f''(0)$ usw. und Einsetzen dieser Werte in die MacLaurin-Reihe von ihrer Richtigkeit.

Die Differentiation des $\sin x$ liefert $\cos x$ (S. 164), also müßte die differenzierte Sinusreihe die Cosinusreihe ergeben. Es ist

$$\begin{aligned}\sin x &= x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} - \frac{x^7}{7!} + \frac{x^9}{9!} - + \cdots, \\ \frac{d \sin x}{dx} = \cos x &= 1 - \frac{3x^2}{3!} + \frac{5x^4}{5!} - \frac{7x^6}{7!} + \frac{9x^8}{9!} - + \cdots, \\ \cos x &= 1 - \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} - \frac{x^6}{6!} + \frac{x^8}{8!} - + \cdots.\end{aligned}$$

Man zeigt leicht, daß dies tatsächlich die Reihe für $\cos x$ ist, denn

$$\begin{array}{ll} f(x) = \cos x, & f(0) = \cos 0 = 1, \\ f'(x) = -\sin x, & f'(0) = -\sin 0 = 0 \\ f''(x) = -\cos x, & f''(0) = -\cos 0 = -1, \\ f'''(x) = \sin x, & f'''(0) = \sin 0 = 0, \\ f^{IV}(x) = \cos x, & f^{IV}(0) = \cos 0 = 1, \\ f^V(x) = -\sin x, & f^V(0) = -\sin 0 = 0 \\ \text{usw.} & \text{usw.} \end{array}$$

Diese Reihe enthält also wegen des Verschwindens aller ungeraden Ableitungen an der Stelle $x = 0$ nur Glieder mit geraden Potenzen von x und lautet, wie oben angegeben.

Bei der Besprechung der hyperbolischen Funktionen wurde auf 8. 157 erwähnt, daß bei der Langevin-Theorie des Paramagnetismus die sogenannte Langevin-Funktion eine Rolle spielt. Sie war definiert als

$$L(x) \equiv \operatorname{Ctg} x - \frac{1}{x}.$$

Wir wollen diese Funktion in eine Reihe entwickeln.

Die Entwicklung des $\text{Etg } x$ an der Stelle $x = 0$ ist unmöglich, denn diese hyperbolische Funktion hat, wie Fig. 97 auf S. 158 zeigte, bei $x = 0$ eine Unendlichkeitsstelle. Wir können aber die Reihenentwicklung durch Zurückgehen auf die Definition

$$\text{Etg } x = \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}}$$

durchführen, also die Reihen für e^x und e^{-x} aufstellen, die Summe und die Differenz beider Reihen bilden und dann die Summenreihe durch die Differenzreihe dividieren. Das Ergebnis ist die Reihe für $\text{Etg } x$. Es ist

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \frac{x^4}{4!} + \frac{x^5}{5!} + \dots,$$

die Reihe für e^{-x} brauchen wir nicht erst besonders abzuleiten, wir ersetzen einfach in der obigen Reihe jedes x durch $-x$ und erhalten

$$e^{-x} = 1 + (-x) + \frac{(-x)^2}{2!} + \frac{(-x)^3}{3!} + \frac{(-x)^4}{4!} + \frac{(-x)^5}{5!} + \dots,$$

$$e^{-x} = 1 - x + \frac{x^2}{2!} - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^4}{4!} - \frac{x^5}{5!} + \dots$$

Bilden wir nun $e^x + e^{-x}$ und $e^x - e^{-x}$ durch gliedweises Addieren bzw. Subtrahieren der Reihen, so folgt

$$\begin{aligned} e^x + e^{-x} &= 2 + 2 \cdot \frac{x^2}{2!} + 2 \cdot \frac{x^4}{4!} + 2 \cdot \frac{x^6}{6!} + \dots \\ &= 2 \left(1 + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} + \frac{x^6}{6!} + \dots \right) \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} e^x - e^{-x} &= 2x + 2 \cdot \frac{x^3}{3!} + 2 \cdot \frac{x^5}{5!} + 2 \cdot \frac{x^7}{7!} + \dots \\ &= 2 \left(x + \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} + \frac{x^7}{7!} + \dots \right). \end{aligned}$$

Damit wird

$$\frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}} = \frac{1 + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} + \frac{x^6}{6!} + \frac{x^8}{8!} + \dots}{x + \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} + \frac{x^7}{7!} + \dots}.$$

Nach den üblichen Regeln dividieren wir beide Reihen. Es ergibt sich

$$\begin{array}{rcl}
 1 + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} + \frac{x^6}{6!} + \dots & : x + \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} + \frac{x^7}{7!} + \dots = \\
 \hline
 1 + \frac{x^2}{3!} + \frac{x^4}{5!} + \frac{x^6}{7!} + \dots & = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \\
 \hline
 \frac{x^2}{3} + \frac{4x^4}{5!} + \frac{6x^6}{7!} + \dots & + \frac{2x^5}{945} - + \dots \\
 \hline
 \frac{x^2}{3} + \frac{x^4}{3 \cdot 3!} + \frac{x^6}{3 \cdot 5!} + \dots & \\
 \hline
 - \frac{x^4}{45} - \frac{8x^6}{7!} + \dots & \\
 \hline
 - \frac{x^4}{45} - \frac{x^6}{45 \cdot 3!} - \dots & \\
 \hline
 & \frac{32x^6}{3 \cdot 7!} + \dots \\
 & \hline
 & \frac{32x^6}{3 \cdot 7!} + \dots
 \end{array}$$

Damit lautet die Reihenentwicklung für die Langevin-Funktion:

$$L(x) \equiv \text{Ctg } x - \frac{1}{x} = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \frac{2x^5}{945} - + \dots - \frac{1}{x},$$

$$L(x) = \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \frac{2x^5}{945} - + \dots$$

Ableitung des Curieschen Gesetzes aus der Langevin-Theorie.
Benutzen wir dieses Ergebnis, um das paramagnetische Moment $\bar{\sigma}$ (S. 157) als eine Potenzfunktion von $a = \frac{N\mu\mathfrak{H}}{RT}$ stellen!

Es ist dann

$$\begin{aligned}
 \bar{\sigma} &= N\mu \left(\text{Ctg } a - \frac{1}{a} \right) \\
 &= N\mu \left(\frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \frac{2a^5}{945} - + \dots \right) \\
 &= \frac{N\mu a}{3} \left(1 - \frac{a^2}{15} + \frac{2a^4}{315} - + \dots \right), \\
 \bar{\sigma} &= \frac{N\mu \cdot N\mu\mathfrak{H}}{3RT} \left(1 - \frac{N^2\mu^2\mathfrak{H}^2}{15R^2T^2} + \frac{2N^4\mu^4\mathfrak{H}^4}{315R^4T^4} - + \dots \right).
 \end{aligned}$$

Ist nun die Feldstärke $\mathfrak{H}$ nicht sehr groß und die Temperatur T nicht sehr klein, so sind die Zahlenwerte des zweiten und der folgenden Klammerglieder sehr klein gegenüber 1, und daher darf man sie vernachlässigen. So erhält man dann

$$\bar{\sigma} = \frac{N^2 \mu^2 \mathfrak{H}}{3 R T}$$

Das Verhältnis $\frac{\bar{\sigma}}{\mathfrak{H}}$, also das auf die Einheit der Feldstärke bezogene magnetische Moment eines Mols, heißt Molsuszeptibilität χ_{Mol} (vgl. S. 55). Es ist also

$$\chi_{\text{Mol}} = \frac{\bar{\sigma}}{\mathfrak{H}} = \frac{N^2 \mu^2}{3 R} \cdot \frac{1}{T},$$

und da N , μ und R konstant sind, läßt sich das Ergebnis auch

$$\chi_{\text{Mol}} = \frac{C}{T}$$

schreiben, wenn C eine Konstante bedeutet.

Dies ist aber gerade das in der Magnetochemie so wichtige Gesetz von Curie, das wir bereits kurz einmal (S. 55) erwähnten.

33. Die binomische Reihe und das Rechnen mit kleinen Größen

Binomische Reihe

Die Taylor-Reihe

$$f(x) = f(a) + f'(a)(x-a) + \frac{f''(a)}{2!}(x-a)^2 + \\ + \frac{f'''(a)}{3!}(x-a)^3 + \dots$$

läßt sich auch anders darstellen.

Bezeichnen wir die Differenz $x-a$ mit dem Buchstaben ξ , so ist $x = a + \xi$, und die Reihe erhält die Form

$$f(a + \xi) = f(a) + f'(a)\xi + \frac{f''(a)}{2!}\xi^2 + \frac{f'''(a)}{3!}\xi^3 + \dots$$

Bedeutete x die Abszisse eines Punktes P im x, y -Koordinatensystem (Fig. 107), so bedeutet ξ seine Abszisse in einem um die

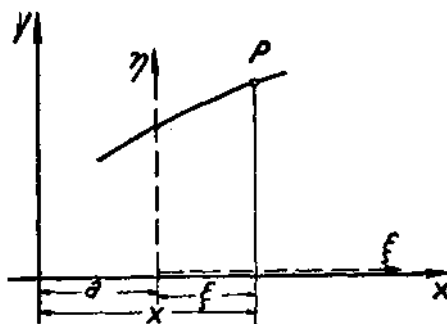


Fig. 107

Strecke a in Richtung der positiven x -Achse verschobenen ξ, η -Koordinatensystem.

Die zweite Schreibweise der Taylor-Reihe ist besonders dann empfehlenswert, wenn man das Verhalten einer Kurve in unmittelbarer Nähe des Punktes mit der Abszisse a untersuchen will. ξ ist dann eine kleine Größe.

Wir wollen nun die Funktion $y = x^n$ (wobei n auch eine gebrochene Zahl bedeuten

kann) in eine Taylor-Reihe entwickeln, und zwar an der Stelle $a = 1$, weil dann $y_{x=1} = 1^n = 1$ von vornherein bekannt ist.

Es ist

$$\begin{array}{ll} f(x) = x^n, & f(1) = 1, \\ f'(x) = n x^{n-1}, & f'(1) = n, \\ f''(x) = n(n-1) x^{n-2}, & f''(1) = n(n-1), \\ f'''(x) = n(n-1)(n-2) x^{n-3} & f'''(1) = n(n-1)(n-2) \\ \text{usw.} & \text{usw.} \end{array}$$

und daraus folgt

$$\begin{aligned} x^n = f(x) = f(1 + \xi) &= (1 + \xi)^n = 1 + n\xi + \frac{n(n-1)}{2!} \xi^2 \\ &+ \frac{n(n-1)(n-2)}{3!} \xi^3 + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{4!} \xi^4 + \dots \end{aligned}$$

Benutzt man für die Ausdrücke

$$n, \frac{n(n-1)}{2!}, \frac{n(n-1)(n-2)}{3!} \text{ usw.},$$

die aus der Elementarmathematik bekannte Schreibweise

$$\binom{n}{1}, \binom{n}{2}, \binom{n}{3} \text{ (gelesen: } n \text{ über } 3 \text{) usw.},$$

so ist

$$(1 + \xi)^n = 1 + \binom{n}{1} \xi + \binom{n}{2} \xi^2 + \binom{n}{3} \xi^3 + \binom{n}{4} \xi^4 + \dots$$

und in ähnlicher Weise

$$(1 - \xi)^n = 1 - \binom{n}{1} \xi + \binom{n}{2} \xi^2 - \binom{n}{3} \xi^3 + \binom{n}{4} \xi^4 - + \dots$$

Diese sogenannte binomische Reihe hat im allgemeinen Falle unendlich viele Glieder. Ist dagegen n eine ganze positive Zahl, so bricht die Reihe nach einem bestimmten Gliede ab.

So ist z. B.

$$\begin{aligned} (1 + \xi)^3 &= 1 + \binom{3}{1} \xi + \binom{3}{2} \xi^2 + \binom{3}{3} \xi^3 + \binom{3}{4} \xi^4 + \dots \\ &= 1 + 3 \xi + \frac{3 \cdot 2}{1 \cdot 2} \xi^2 + \frac{3 \cdot 2 \cdot 1}{1 \cdot 2 \cdot 3} \xi^3 + \frac{3 \cdot 2 \cdot 1 \cdot 0}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4} \xi^4 + \dots \end{aligned}$$

Alle höheren Glieder, beginnend mit ξ^4 , verschwinden wegen des Faktors 0, und so erhält man

$$(1 + \xi)^3 = 1 + 3 \xi + 3 \xi^2 + \xi^3,$$

ein Ergebnis, das aus der Elementarmathematik bekannt ist.

Rechnen mit kleinen Größen

Die binomische Reihe läßt sich mit Vorteil beim praktischen Zahlenrechnen verwenden, wie einige Beispiele zeigen mögen.

Es sei auszurechnen

$$\sqrt[3]{1,0027}.$$

Dieser Ausdruck läßt sich darstellen als

$$\sqrt[3]{1,0027} = 1,0027^{\frac{1}{3}} = (1 + 0,0027)^{\frac{1}{3}}$$

und läßt sich in eine Reihe entwickeln, wobei $\xi = 0,0027$ und $n = \frac{1}{3}$ ist.

$$\begin{aligned} \sqrt[3]{1,0027} &= (1 + 0,0027)^{\frac{1}{3}} \\ &= 1 + \frac{1}{3} \cdot 0,0027 + \frac{\frac{1}{3} \cdot \left(-\frac{2}{3}\right)}{1 \cdot 2} \cdot 0,0027^2 + \dots \end{aligned}$$

Rechnet man die einzelnen Glieder aus, so findet man

$$\sqrt[3]{1,0027} = 1 + 0,0009 - 0,00000081 + - \dots$$

Man sieht, daß in einem solchen Falle, wo ξ eine kleine Größe ist, alle Glieder der Reihe nach dem zweiten wegen ihrer Kleinheit

fortgelassen werden können, so daß mit hinreichender Genauigkeit

$$\sqrt[9]{1,0027} = 1,0009$$

ist.

Dieses Ergebnis kann man leicht im Kopf oder mit dem Rechenschieber ohne Zuhilfenahme der Logarithmentafel ausrechnen.

Allgemein gelten, wie man leicht durch Reihenentwicklungen zeigen kann, für kleine Werte ξ u. a. folgende Näherungsformeln:

$$\frac{1}{1+\xi} = (1+\xi)^{-1} \approx 1 - \xi, \quad \sqrt{1+\xi} = (1+\xi)^{\frac{1}{2}} \approx 1 + \frac{1}{2}\xi,$$

$$\frac{1}{1-\xi} = (1-\xi)^{-1} \approx 1 + \xi, \quad \sqrt{1-\xi} = (1-\xi)^{\frac{1}{2}} \approx 1 - \frac{1}{2}\xi,$$

$$(1+\xi)^2 \approx 1 + 2\xi, \quad \sqrt{1-\xi} = (1-\xi)^{\frac{1}{2}} \approx 1 - \frac{1}{2}\xi,$$

$$\frac{1}{(1+\xi)^2} = (1+\xi)^{-2} \approx 1 - 2\xi, \quad \frac{1}{\sqrt{1-\xi}} = (1-\xi)^{-\frac{1}{2}} \approx 1 + \frac{1}{2}\xi.$$

Diese Formeln verwendet man zweckmäßig bei Korrekturrechnungen.

Zwei physikochemische Beispiele hierzu!

Das Vakuumgewicht eines Körpers. Ist K das Gewicht eines Körpers im Vakuum, ϱ_K seine Dichte, ϱ_L die Dichte der Luft und G das Vakuumgewicht der Gewichtsstücke mit der Dichte ϱ_G , die man auf die analytische Waage legen muß, um in Luft das Körpergewicht abzugleichen, so gilt nach dem Prinzip von Archimedes

$$K - A_K = G - A_G,$$

wenn A_K und A_G die Auftriebe von Körper und Gewichtsstücken in Luft bedeuten. Weiter ist dann

$$K - \frac{K}{\varrho_K} \cdot \varrho_L = G - \frac{G}{\varrho_G} \cdot \varrho_L,$$

$$K = G \cdot \frac{1 - \frac{\varrho_L}{\varrho_G}}{1 - \frac{\varrho_L}{\varrho_K}}.$$

Da nun in der Praxis $\frac{\varrho_L}{\varrho_G}$ und bei festen Körpern und Flüssigkeiten im Mittel auch $\frac{\varrho_L}{\varrho_K}$ von der Größenordnung 10^{-4} sind, entwickeln wir $\frac{1}{1 - \frac{\varrho_L}{\varrho_K}}$ in eine binomische Reihe und erhalten

$$K = G \left(1 - \frac{\varrho_L}{\varrho_K} \right) \cdot \frac{1}{1 - \frac{\varrho_L}{\varrho_K}}$$

$$K = G \left(1 - \frac{\varrho_L}{\varrho_G} \right) \left[1 + \frac{\varrho_L}{\varrho_K} + \left(\frac{\varrho_L}{\varrho_K} \right)^2 + \dots \right].$$

Wieviel Glieder der Reihe muß man nun bei der Ausrechnung verwenden, wenn man die Wäagegenauigkeit einer analytischen Waage berücksichtigt?

Bei einer Belastung von 100 g lassen sich noch $10^{-4} \text{ g} = 0,1 \text{ mg}$ feststellen, der relative Wäagefehler beträgt also $\frac{10^{-4}}{10^2} = 10^{-6}$. $\frac{\varrho_L}{\varrho_K}$ hat die Größenordnung 10^{-4} , $\left(\frac{\varrho_L}{\varrho_K} \right)^2$ demnach die Größenordnung 10^{-8} . Durch Vergleich dieser drei Zahlen sieht man, daß wohl das zweite, aber nicht mehr das dritte Glied mitgenommen werden muß. So erhält man einfach

$$K = G \left(1 - \frac{\varrho_L}{\varrho_G} \right) \left(1 + \frac{\varrho_L}{\varrho_K} \right) = G \left(1 - \frac{\varrho_L}{\varrho_G} + \frac{\varrho_L}{\varrho_K} \right).$$

Eigentlich müßte in der letzten Klammer noch das Glied $\frac{\varrho_L^2}{\varrho_G \varrho_K}$ stehen, aber dieses ist ebenfalls von der Größenordnung 10^{-8} und braucht deshalb nicht berücksichtigt zu werden.

Eine solche Abschätzung der Genauigkeit muß natürlich in jedem Falle vorgenommen werden, da jedes weggelassene Glied einen Fehler, jedes überflüssig mitgenommene unnütze Rechenarbeit verursacht.

Näherungsform der van der Waalsschen Zustandsgleichung. Wir wollen noch ein weiteres Beispiel für die Näherungsrechnung mit kleinen Größen anführen.

Auf S. 88 hatten wir die van der Waalssche Zustandsgleichung für reale Gase kennengelernt, und wir haben auch gesehen, daß

die Auflösung dieser Gleichung nach V nicht einfach ist. Berücksichtigt man, daß die Konstanten a und b kleine Korrekturgrößen darstellen, so läßt sich ein Näherungsausdruck für V angeben. Es ist

$$\begin{aligned} \left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) &= R T, \\ pV \left(1 + \frac{a}{pV^2}\right) \left(1 - \frac{b}{V}\right) &= R T, \\ V &= \frac{RT}{p} \cdot \frac{1}{\left(1 + \frac{a}{pV^2}\right) \left(1 - \frac{b}{V}\right)}. \end{aligned}$$

Da die Glieder $\frac{a}{pV^2}$ und $\frac{b}{V}$ klein gegen 1 sind, folgt durch Anwendung der Näherungsformeln von S. 196

$$V \approx \frac{RT}{p} \left(1 - \frac{a}{pV^2}\right) \left(1 + \frac{b}{V}\right) \approx \frac{RT}{p} \left(1 - \frac{a}{pV^2} + \frac{b}{V} - \frac{ab}{pV^3}\right)$$

Das letzte Glied in der Klammer kann, weil es noch kleiner als das zweite und dritte ist, vernachlässigt werden.

$$V \approx \frac{RT}{p} \left(1 - \frac{a}{pV^2} \pm \frac{b}{V}\right)$$

ist also eine Näherungsgleichung für V , wobei die Klammernglieder $\frac{a}{pV^2}$ und $\frac{b}{V}$ klein gegen 1 sind und daher kleine Korrekturgrößen darstellen, die eine Abänderung der idealen Gasgleichung $V = \frac{RT}{p}$ bewirken. In dieser Gleichung ist zunächst V teilweise durch sich selbst ausgedrückt, und man muß in den beiden Korrekturgliedern V durch p und T ausdrücken. Es genügt nun vollständig, hierbei V durch $\frac{RT}{p}$ zu ersetzen, also auf eine Korrektur der Korrekturglieder zu verzichten. Man erhält so

$$V \approx \frac{RT}{p} \left(1 - \frac{a}{p \cdot \frac{RT}{p}} + \frac{b}{\frac{RT}{p}}\right) \approx \frac{RT}{p} - \frac{a}{RT} + b.$$

Diese Gleichung werden wir noch später (S. 337) benötigen.

5. KAPITEL

Unbestimmte Ausdrücke

34. Der Begriff des unbestimmten Ausdruckes

Bei einer bimolekularen, vollständig verlaufenden Reaktion, wie es z. B. die Esterverseifung durch eine Lauge ist, gilt folgendes Gesetz. Sind a und b die zu Beginn der Reaktion zusammengebrachten Mengen des Esters und der Base, v das Reaktionsvolumen und x die in der Zeit t verseifte Estermenge, so muß für jeden Zeitpunkt (den Beweis siehe S. 268 bei der Integralrechnung) der Ausdruck

$$\frac{v}{t} \cdot \frac{1}{a-b} \ln \frac{(a-x)b}{(b-x)a} = k$$

eine konstante Zahl sein. Man prüft eine Reaktion auf ihren bimolekularen Charakter hin durch die Untersuchung, ob der oben angegebene Ausdruck wirklich für beliebige Zeiten und beliebige Ausgangsmengen konstant ist.

In einem Falle versagt aber diese Prüfung. Geht man bei der Reaktion von stöchiometrisch äquivalenten Mengen aus ($a = b$), so ergibt sich für k

$$(43) \quad k = \frac{v}{t} \cdot \frac{\ln \frac{(a-x)a}{(a-x)a}}{a-a} = \frac{v}{t} \cdot \frac{\ln 1}{0} = \frac{v}{t} \cdot 0$$

Man nennt einen solchen Ausdruck unbestimmt, denn $\frac{0}{0}$ kann jede beliebige Zahl bedeuten. Es ist ja

$$0 \cdot 1 = 0 \quad \text{und damit formal} \quad \frac{0}{0} = 1,$$

$$0 \cdot 27 = 0 \quad \frac{0}{0} = 27,$$

$$0 \cdot a = 0 \quad \frac{0}{0} = a.$$

Den Wert des speziellen Ausdruckes (43) werden wir später, S. 269, feststellen.

Natürlich ist ein solches Symbol $\frac{0}{0}$ nicht im Sinne einer üblichen Division aufzufassen, denn eine Division durch Null ist ausgeschlossen.

Ein ganz ähnlicher Fall liegt vor bei der Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit wässriger Lösungen starker Elektrolyte. Die spezifische Leitfähigkeit κ (der reziproke Wert des spezifischen Widerstandes) von Schwefelsäure hat qualitativ als Funktion der Äquivalentkonzentration η den in Fig. 47 auf S. 73 dargestellten Verlauf. Diese Größe kann experimentell bestimmt werden. Für den Chemiker ist jedoch die Äquivalentleitfähigkeit Λ wichtiger, die als Quotient von κ und n oder als Produkt aus κ und der äquivalenten Verdünnung V als $\Lambda = \frac{\kappa}{\eta} = \kappa \cdot V$ gegeben ist.

Um in einem Koordinatensystem Λ als Funktion von η auftragen zu können, muß man die Werte κ durch die zugehörigen Werte n dividieren oder mit den entsprechenden Werten V multiplizieren und mit diesen so errechneten Zahlen dann die Kurve $\Lambda = f(\eta)$ zeichnen. Ein Punkt dieser Kurve läßt sich aber nicht berechnen, nämlich der Schnittpunkt mit der Ordinatenachse. Für $\eta = 0$, also $V = \infty$, ist auch $\kappa = 0$ und damit

$$\Lambda = \frac{0}{0} \text{ oder } \Lambda = 0 \cdot \infty.$$

Es ist wieder ein unbestimmter Ausdruck, der sogar zwei verschiedene Formen aufweist. Und gerade der Schnittpunkt der Kurve $\Lambda = f(\eta)$ mit der Ordinatenachse ist besonders wesentlich: er stellt nämlich Λ_{∞} , die sogenannte Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung dar, deren Kenntnis im Hinblick auf gewisse Theorien der elektrolytischen Leitfähigkeit von besonderer Bedeutung ist.

Wir wollen noch ein letztes Beispiel für einen unbestimmten Ausdruck heranziehen.

Es sei die Aufgabe gestellt, die Funktion

$$\bar{\sigma} = N \mu L(a) \equiv N \mu \left[\operatorname{Etg} a - \frac{1}{a} \right],$$

die wir auf S. 157 kennengelernt und auf S. 192 in eine Reihe entwickelt haben, graphisch darzustellen. Für jeden Wert von a läßt sich $\bar{\sigma}$ ausrechnen, nur für $a = 0$ nicht, denn hier wächst sowohl $\lg a$ als auch $\frac{1}{a}$ über jeden angebbaren Betrag. Wir erhalten also auch hier einen unbestimmten Ausdruck, und zwar von der Form $\infty - \infty$. Dieser Ausdruck kann ebenfalls jeden

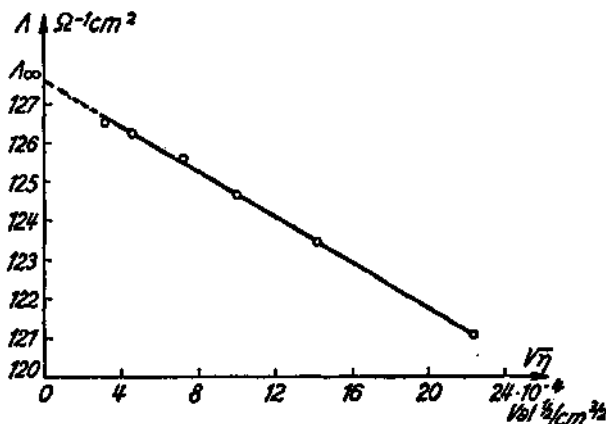


Fig. 108. Graphische Ermittlung des Wertes A_{∞} für TiNO_3 in wässriger Lösung

beliebigen Wert haben. Wenden wir auf das Zeichen ∞ formal die üblichen Regeln an, so ist

$$\infty - \infty = b,$$

$$\infty = b + \infty,$$

wobei b ein beliebiger endlicher Wert ist. Sein Hinzufügen zu Unendlich würde den unendlich hohen Wert nicht ändern.

Natürlich darf man mit den Symbolen 0 und ∞ nicht in der Weise rechnen, wie wir es eben getan haben, denn diese Symbole (vor allem ∞) bedeuten nicht dasselbe wie die üblichen Zahlensymbole 3, 5, 27 oder dergleichen.

Was versteht man nun unter dem wahren Wert eines unbestimmten Ausdrucks? Betrachten, wir nochmals unser Leitfähigkeitsbeispiel!

Trägt man die wie oben angegeben berechnete Äquivalentleitfähigkeit der wässrigen Lösung eines starken Elektrolyten in einem Koordinatensystem gegen η oder, was noch zweckmäßiger ist, gegen $\sqrt{\eta}$ auf, so erhält man eine Kurve, die, sofern man im $A, \sqrt{\eta}$ -Koordinatensystem zeichnet, eine gerade Linie ist, wie es Fig. 108 für TINO_3 zeigt. Man kann nun den Punkt mit $\eta = 0$ oder, was dasselbe ist, $\sqrt{\eta} = 0$ als Abszisse nicht berechnen, aber man kann an diesen Punkt beliebig nahe herankommen. Man kann also den Grenzwert $\lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{x}{\eta}$ bestimmen, wenn x als Funktion von η bekannt ist. Im Falle des graphischen Auftragens von $A = \frac{x}{\eta}$ gegen $\sqrt{\eta}$ verlängert man die eingezeichnete Gerade einfach bis zu ihrem Schnitt mit der **A-Achse** und nennt den Ordinatenwert A_∞ den wahren Wert des unbestimmten Ausdruckes von der Form $\frac{0}{0}$.

35. Auswertung unbestimmter Ausdrücke

Die Ermittlung der wahren Werte unbestimmter Ausdrücke kann je nach dem vorliegenden Fall graphisch oder analytisch als eine Grenzwert-Bestimmung erfolgen.

Mit der rechnerischen Ermittlung wollen wir uns jetzt befassen.

Es sei die Funktion

$$y = \frac{x-5}{x^2-25}$$

gegeben. Der Ausdruck setzt sich aus zwei Teilfunktionen zusammen: der Geraden

$$y_1 = x - 5$$

und der Parabel

$$y_2 = x^2 - 25.$$

Die beiden Kurven (Fig. 109) schneiden die x -Achse bei $x = 5$ und daher nimmt y für $x = 5$ die unbestimmte Form $\frac{0}{0}$ an. Den Grenzwert

$$\lim_{x \rightarrow 5} \frac{x-5}{x^2-25}$$

auswerten, heißt, in der Nachbarschaft von $x = 5$ das Ordinaten-Verhältnis $\frac{y_1}{y_2}$ bilden und untersuchen, welchem Wert sich dieses Verhältnis bei Annäherung an die kritische Stelle nähert. Durch Aufstellung der kleinen Tabelle 14 finden wir, daß y bei Annäherung an die

Tabelle 14

x	y
3,0	0,125
4,0	0,111
4,5	0,105
4,8	0,102
4,9	0,101
	0
5,0	$\frac{0}{0} = ?$
5,1	0,099
5,2	0,098
5,5	0,095
6,0	0,091
7,0	0,083

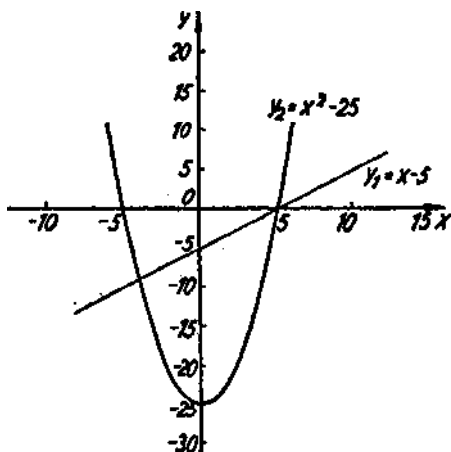


Fig. 109

Stelle $x = 5$ offensichtlich dem Wert 0,100 strebt. Dies ist der wahre Wert des unbestimmten Ausdrucks.

Man kann diesen Wert natürlich auch durch exakte Rechnung finden. Zu diesem Zweck zerlegen wir $x^2 - 25$ in zwei Faktoren, $x - 5$ und $x + 5$, und erhalten

$$y = \frac{x - 5}{x^2 - 25} = \frac{x - 5}{(x - 5)(x + 5)} = \frac{1}{x + 5}.$$

Durch das Kürzen ist die Unbestimmtheit an der Stelle $x = 5$ verschwunden, denn es ist jetzt

$$\lim_{x \rightarrow 5} y = \frac{1}{5 + 5} = \frac{1}{10} = 0,100.$$

Die Aufhebung der Unbestimmtheit kann in der Regel durch Anwendung elementarmathematischer Rechenmethoden nicht erfolgen. Es greift in solchen Fällen die Differentialrechnung ein, mit deren Hilfe unbestimmte Ausdrücke ausgewertet werden können.

Es sei $y = \frac{f(x)}{\varphi(x)}$ eine Funktion, die an der Stelle $x = a$ die unbestimmte Form $\frac{0}{0}$ annimmt. Es ist also $f(a) = 0$ und gleichzeitig $\varphi(a) = 0$. Wir können nun sowohl $f(x)$ als auch $\varphi(x)$ an der Stelle $x = a$ in eine Taylor-Reihe entwickeln und erhalten

$$\begin{aligned} y &= \frac{f(x)}{\varphi(x)} = \frac{f(a + \xi)}{\varphi(a + \xi)} \\ &= \frac{f(a) + f'(a)\xi + \frac{f''(a)}{2!}\xi^2 + \frac{f'''(a)}{3!}\xi^3 + \dots}{\varphi(a) + \varphi'(a)\xi + \frac{\varphi''(a)}{2!}\xi^2 + \frac{\varphi'''(a)}{3!}\xi^3 + \dots} \end{aligned}$$

Die ersten Reihenglieder im Zähler und Nenner fallen fort, da sie den Wert Null haben. Man kann jetzt ξ im Zähler und Nenner ausklammern und wegkürzen und erhält dann

$$\begin{aligned} y &= \frac{\xi \left[f'(a) + \frac{f''(a)}{2!}\xi + \frac{f'''(a)}{3!}\xi^2 + \dots \right]}{\xi \left[\varphi'(a) + \frac{\varphi''(a)}{2!}\xi + \frac{\varphi'''(a)}{3!}\xi^2 + \dots \right]} \\ &= \frac{f'(a) + \frac{f''(a)}{2!}\xi + \frac{f'''(a)}{3!}\xi^2 + \dots}{\varphi'(a) + \frac{\varphi''(a)}{2!}\xi + \frac{\varphi'''(a)}{3!}\xi^2 + \dots} \end{aligned}$$

Läßt man nun ξ nach Null gehen, so ergibt sich

$$\lim_{\xi \rightarrow 0} y = \lim_{x \rightarrow a} \frac{f(x)}{\varphi(x)} = \frac{f'(a)}{\varphi'(a)}.$$

Der gesuchte Grenzwert ist also gegeben als Quotient der Ableitungen der Teilfunktionen $y_1 = f(x)$ und $y_2 = \varphi(x)$ an der Stelle $x = a$, denn die höheren mit ξ behafteten Glieder der Taylor-Entwicklungen fallen für $\xi \rightarrow 0$ ($x \rightarrow a$) weg.

Wir wollen diese Regel am eben besprochenen Beispiel erläutern.

Es sei wieder

$$y = \frac{x-5}{x^2-25}.$$

Durch Einzeldifferentiation von Zähler und Nenner (nicht zu verwechseln mit der Differentiation eines Quotienten!) folgt dann

$$\lim_{x \rightarrow 5} y = \lim_{x \rightarrow 5} \frac{1}{2x} = \frac{1}{2 \cdot 5} = \frac{1}{10} = 0,100.$$

Es kann natürlich gelegentlich vorkommen, daß es sich bei der Berechnung eines unbestimmten Ausdruckes erweist, daß sowohl $f'(a)$ als auch $\varphi'(a)$ gleichzeitig Null werden. Dann verschwinden in den Taylor-Entwicklungen auch die zweiten Glieder. Man kann dann wieder ξ vorziehen, wegekürzen und zur Grenze übergehen und erhält dann

$$\lim_{x \rightarrow a} y = \frac{f''(a)}{\varphi''(a)}.$$

Verschwinden auch die zweiten Ableitungen, so wiederholt man den oben dargestellten Prozeß so lange, bis die Unbestimmtheit aufgehoben ist.

Dieses Verfahren ist übrigens auch zulässig, wenn die kritische Stelle a im Unendlichen liegt, wenn es sich also um einen Ausdruck

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{f(x)}{\varphi(x)}$$

handelt, bei dem $f(x)$ und $\varphi(x)$ für $x \rightarrow \infty$ einzeln dem Wert Null zustreben. Den Beweis hierfür wollen wir aber nicht geben.

Nicht immer hat ein unbestimmter Ausdruck die Form $\frac{0}{0}$, es kommen auch die Formen $\frac{\infty}{\infty}$, $0 \cdot \infty$, $\infty - \infty$, 0^0 und 1^∞ vor. Man bringt diese Ausdrücke erst durch elementare Rechnung auf die Form $\frac{0}{0}$ oder $\frac{\infty}{\infty}$ und bestimmt dann den wahren Wert. Denn auch Ausdrücke von der Form $\frac{\infty}{\infty}$ können, was ohne Beweis bemerkt sei, nach der oben angegebenen Regel behandelt werden.

Ein solcher Ausdruck, dessen Wert wir später bei der Integralrechnung (S. 259) benötigen werden, ist

$$\lim_{x \rightarrow \infty} x e^{-x}$$

Diesen Ausdruck, der die unbestimmte Form $\infty \cdot 0$ hat, schreiben wir als

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{x}{e^x}$$

und behandeln ihn nach der abgeleiteten Regel

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{x}{e^x} = \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{\frac{dx}{dx}}{\frac{de^x}{dx}} = \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{1}{e^x} = \frac{1}{\infty} = 0.$$

Man ersieht hieraus übrigens, daß der Wert des Ausdruckes

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{x^n}{e^x}$$

ebenfalls Null ist, ganz gleich, ob die positive Zahl n klein oder groß ist, denn x^n verringert bei jeder Differentiation seinen Exponenten um 1, dagegen bleibt die Exponentialfunktion im Nenner nach beliebig vielen Differentiationen unverändert.

Die im vorstehenden ausgeführten theoretischen Überlegungen wollen wir nun auf ein praktisches Beispiel anwenden.

Es soll der Wert der Langevin-Funktion an der Stelle Null ermittelt werden.

$$L(x) = \operatorname{Ctg} x - \frac{1}{x}$$

nimmt für $x = 0$ die unbestimmte Form $\infty - \infty$ an. Zunächst bringen wir durch eine kleine Umrechnung den unbestimmten Ausdruck auf die Form $\frac{0}{0}$.

$$\operatorname{Ctg} x - \frac{1}{x} = \frac{\operatorname{Cof} x}{\operatorname{Sin} x} - \frac{1}{x} = \frac{x \operatorname{Cof} x - \operatorname{Sin} x}{x \operatorname{Sin} x}$$

Setzt man jetzt $x = 0$ ein, so erhält man $\frac{0}{0}$.

Durch Differentiation von Zähler und Nenner folgt

$$\begin{aligned} L(0) &= \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\frac{d}{dx}(x \operatorname{Cof} x - \operatorname{Sin} x)}{\frac{d}{dx}(x \operatorname{Sin} x)} = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\operatorname{Cof} x + x \operatorname{Sin} x - \operatorname{Cof} x}{\operatorname{Sin} x + x \operatorname{Cof} x} \\ &= \lim_{x \rightarrow 0} \frac{x \operatorname{Sin} x}{\operatorname{Sin} x + x \operatorname{Cof} x}. \end{aligned}$$

Setzt man in den Ableitungen von Zähler und Nenner $x = 0$, so erhält man wiederum $\frac{0}{0}$. Wir leiten also nochmals ab und

erhalten

$$\begin{aligned}
 L(0) &= \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\frac{d}{dx}(x \sin x)}{\frac{d}{dx}(\sin x + x \cos x)} = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sin x + x \cos x}{\cos x + \cos x + x \sin x} \\
 &= \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sin x + x \cos x}{2 \cos x + x \sin x} = \frac{0 + 0 \cdot 1}{2 \cdot 1 + 0 \cdot 0} = \frac{0}{2} = 0
 \end{aligned}$$

Damit ist gezeigt, daß die Langevin-Funktion durch eine Kurve dargestellt wird, die bei $x = 0$ den Ordinatenwert Null hat, mit anderen Worten, durch den Koordinatenursprung geht.

Dasselbe Ergebnis erhält man selbstverständlich auch, wenn man, wie S. 192 geschehen, die Langevin-Funktion in eine Reihe entwickelt und in der Reihe $x = 0$ setzt.

I. TEIL
FUNKTIONEN
EINER VERÄNDERLICHEN

2. ABSCHNITT
INTEGRALRECHNUNG

1. KAPITEL

Allgemeines über Differentialgleichungen und den Integralbegriff

36. Etwas über Differentialgleichungen

Differentialgleichungen bei naturwissenschaftlichen Problemen

Eine wichtige physikalisch-chemische Größe, die oft zur Kennzeichnung von Ölen, zur Untersuchung des Polymerisationsgrades hochpolymerer organischer Verbindungen, wie etwa Cellulose usw., herangezogen wird, ist die Zähigkeit η , von der wir schon auf S. 11 bei der Gegenüberstellung von η und ϱ beim Wasser sprachen.

Eine Bestimmungsmethode der Zähigkeit einer Flüssigkeit besteht nach Stokes darin, daß man eine kleine Kugel in das zähe Medium fallen läßt und ihre Fallgeschwindigkeit c beobachtet. Will man letztere mit der Zähigkeit in Beziehung setzen, so muß man eine Gleichung aufstellen, die beide Größen enthält. Dies läßt sich so durchführen, daß man das Newtonsche Gesetz $K = mb$ heranzieht, welches die Beziehung zwischen der an einer Masse m angreifenden Kraft K und der hierdurch hervorgerufenen Beschleunigung b wiedergibt.

An der fallenden Kugel wirken (Fig. 110) insgesamt drei Kräfte:

1. das Gewicht $G = mg = v \varrho_K g = \frac{4}{3} \pi r^3 \varrho_K g$,

2. der Auftrieb A , der dem Gewicht entgegengewirkt und nach

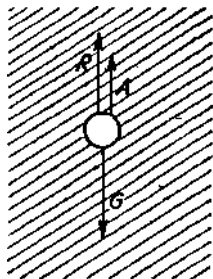


Fig. 110. An einer im zähen Medium fallenden Kugel angreifende Kräfte.

Archimedes den Wert $A = v \varrho_n g = \frac{4}{3} \pi r^3 \varrho_n g$ hat,

3. eine die Fallbewegung hemmende Reibungskraft, die nach Stokes $R = 6 \pi r \eta c$ ist,

wenn die Buchstaben folgende Bedeutung haben:

r , m , v und ϱ_K sind Radius, Masse, Volumen und Dichte der Kugel,

ϱ_n und η sind die Dichte bzw. Zähigkeit der Flüssigkeit, in der die Kugel fällt,

g ist die Erdbeschleunigung.

Nach dem Newtonschen Gesetz muß die resultierende Kraft $G - A - R$ gleich dem Produkt aus Kugelmasse und der Beschleunigung $b = \frac{dc}{dt}$ (die ja die erste Ableitung der Geschwindigkeit nach der Zeit $\frac{ds}{dt}$ oder die zweite Ableitung des Weges nach der Zeit $\frac{d^2s}{dt^2}$ ist) sein. Es gilt also

$$(44) \quad v \varrho_K g - v \varrho_n g - 6 \pi r \eta c = v \varrho_K \frac{dc}{dt},$$

$$\frac{dc}{dt} + \frac{6 \pi r \eta}{v \varrho_K} c = g \left(1 - \frac{\varrho_n}{\varrho_K} \right)$$

oder, wenn wir berücksichtigen, daß die Geschwindigkeit die erste Ableitung des Weges nach der Zeit ist

$$(45) \quad \frac{d^2s}{dt^2} + \frac{6 \pi r \eta}{v \varrho_K} \cdot \frac{ds}{dt} = g \left(1 - \frac{\varrho_n}{\varrho_K} \right).$$

Die beiden Gleichungen (44) und (45) sind keine Bestimmungsgleichungen im üblichen Sinne für irgendeine unbekannte Größe, sie sind aber auch nicht Funktionsgleichungen in dem auf S. 18 definierten Sinne. Es fällt zunächst auf, daß die Gleichungen dieser Art [z. B. (44)] erstens Größen enthalten, die Funktionen sind (c ist eine Funktion der Zeit t , denn die Fallgeschwindigkeit ist im Augenblick des Loslassens der Kugel gleich Null und wächst mit fortschreitender Zeit) und zweitens auch noch Differentialquotienten dieser Funktionen aufweisen.

Man nennt solche Gleichungen Differentialgleichungen und unterscheidet Ordnung und Grad nach der Ordnung des

höchsten vorkommenden Differentialquotienten und der höchsten Potenz der unabhängigen Variablen oder ihrer Ableitungen. So ist z.B. Gl. (44) eine Differentialgleichung erster Ordnung und ersten Grades, GL (45) dagegen ist auch vom ersten Grade, aber von zweiter Ordnung.

Der Weg, der zur Aufstellung einer Differentialgleichung führt, kann auch ein ganz anderer sein als der eben beschriebene. Wir wollen diesen zweiten Weg ebenfalls an einem praktischen Beispiel erläutern. Nach Faraday ist die bei einer Elektrolyse durch die Stromstärke i während der Zeit Δt abgeschiedene Substanzmenge Δm (wir schreiben Δm , weil es sich um eine Zunahme der Elektrodenmasse handelt) gegeben als

$$(46) \quad \Delta m = \ddot{A} \cdot i \cdot \Delta t,$$

wenn $\ddot{A}$ das elektrochemische Äquivalent bedeutet. Diese Gleichung ist jedoch nur so lange richtig, als es sich um eine konstante, zeitlich gleichbleibende Stromstärke handelt.

Wie lautet das Gesetz nun, wenn die Stromstärke sich irgendwie ändert, etwa so, wie es Fig. 111 zeigt? Wie groß ist Δm für die Zeit $\Delta t = t_2 - t_1$? Die Stromstärke i ist jetzt eine Funktion von t [$i = f(t)$] und Δm kann nach Gl. (46) nicht berechnet werden, weil die Stromstärke sich während der ganzen Zeit ändert.

Es wäre falsch, bei der Berechnung von Δm etwa die Stromstärke i_1 oder i_2 in die Formel (46) einzusetzen, wir würden im ersten Falle ein zu hohes, im zweiten ein zu kleines Ergebnis erhalten; nur ein passend gewählter Mittelwert könnte uns das richtige Resultat geben.

Die Auffindung eines solchen Mittelwertes wird wesentlich leichter, wenn die Zeitspanne Δt kleiner wird, dann unterscheiden sich Anfangs- und Endströme nicht mehr so stark wie im ersten Falle. Wir begehen auch schon nicht mehr einen so großen Fehler, wenn wir bei der Auswertung der Formel eine der beiden Grenzstromstärken verwenden. Grundsätzlich können wir keine noch so

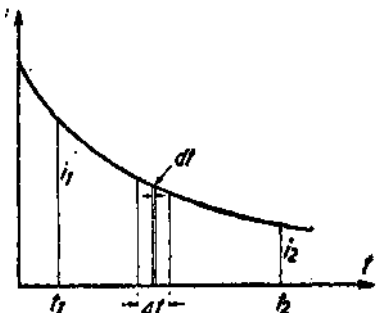


Fig. 111

kurze Zeitspanne angeben, daß die Berechnung von Δm nach Gl. (46) streng richtig ist, aber je kleiner wir die Zeitspanne machen, mit um so, mehr Berechtigung können wir die Stromstärke als konstant während dieser Zeitspanne betrachten und in der Grenze gilt dann durch Übergang von den Differenzen Δm und Δt zu den Differentialen dm und dt , ganz im Sinne des auf S. 48 Gesagten, die Differentialgleichung

$$dm = \dot{A} \cdot i \cdot dt,$$

$$\frac{dm}{dt} = \dot{A} \cdot i = \dot{A} \cdot f(t).$$

Der zuletzt besprochene Weg, auf dem man zu einer Differentialgleichung gelangt, ist natürlich mit dem ersten identisch. Der Unterschied besteht nur darin, daß beim ersten Verfahren die Grenzübergangsüberlegungen nicht explizit auftreten, weil sie schon vor der Einführung der Differentialquotienten (z. B. $\frac{ds}{dt}$, $\frac{dx}{dt}$ usw.) in die Gleichung bei der Bildung derselben vorweggenommen sind.

Über die Auflösung von Differentialgleichungen

Eine Differentialgleichung, und zwar eine gewöhnliche, im Gegensatz zu den sogenannten partiellen, von denen wir in diesem Buche nicht im einzelnen sprechen werden, ist ein mathematischer Ausdruck, der in symbolischer Form z. B. so lautet

$$(47) \quad F(y'', y', y, x) = 0.$$

Eine Differentialgleichung auflösen, heißt eine Funktion

$$y = f(x)$$

suchen, die so beschaffen ist, daß die Gl (47) für jeden x -Wert erfüllt ist.

Die Auflösung einer Differentialgleichung ist naturgemäß wesentlich schwieriger als die Auflösung einer gewöhnlichen Bestimmungsgleichung, denn man sucht ja bei der Auflösung nicht nur ein Wertepaar x und y , sondern eine unendliche Anzahl solcher Wertepaare, die die Funktion darstellen.

In gewissen einfachen Fällen, und nur mit diesen werden wir uns im folgenden befassen, lauten die gegebenen Differentialgleichungen

$$\frac{dy}{dx} = f(y) \quad \text{oder} \quad \frac{dy}{dx} = f(x).$$

Es wird in diesen Fällen durch die Differentialgleichungen ausgesagt, daß die ersten Ableitungen einer Funktion nur von y oder nur von x abhängen.

Zwei spezielle Beispiele sollen das erläutern.

Es sei

$$(48) \quad \frac{dy}{dx} = y,$$

d.h. die Ableitung einer Funktion sei mit dieser zahlenmäßig gleich, oder mit anderen Worten, es werde eine Kurve gesucht, bei der die Ordinate eines beliebigen Punktes den gleichen Wert besitzt, wie die Neigung in diesem Punkte.

Die Lösung errät man sofort. Die Exponentialfunktion $y = e^x$ befriedigt die Gl. (48), denn es ist ja

$$\frac{dy}{dx} = \frac{de^x}{dx} = e^x = y.$$

Ebenso findet man sofort die Lösung der Differentialgleichung

$$(49) \quad \frac{dy}{dx} = 2x,$$

deren Sinn der ist, daß eine Kurve gesucht wird, bei der für jeden Punkt die Neigung doppelt so groß wie die Abszisse ist. Die Lösung lautet $y = x^2$, denn differenzieren wir die gefundene Funktion, so erhalten wir die Ausgangsdifferentialgleichung.

Allerdings muß gleich hinzugefügt werden, daß die gefundenen Lösungen nicht die einzig möglichen sind. Eine Lösung der Differentialgleichung (48) ist auch $y = C e^x$ und entsprechend im Falle der Gl. (49) $y = x^2 + C$, wobei C in beiden Fällen jede beliebige konstante Zahl bedeuten kann, denn es ist

$$\frac{dy}{dx} = \frac{d(C e^x)}{dx} = C e^x = y \quad \text{und} \quad \frac{dy}{dx} = \frac{d(x^2 + C)}{dx} = 2x.$$

Man erkennt an diesen einfachen Beispielen, daß eine Differentialgleichung nicht eine, sondern unendlich viele Lösungen haben kann. Wir wollen diesen Tatbestand noch unter einem anderen Gesichtswinkel betrachten.

Das Richtungsfeld

Die beiden Gleichungen

$$(48) \quad \frac{dy}{dx} = y$$

und

$$(49) \quad \frac{dy}{dx} = 2x$$

sagen aus, daß Kurven gesucht werden, bei denen die Neigungen durch die obenstehenden Bedingungen gegeben sind. Es liegt nun

nahe den Gln. (48) und (49) eine bestimmte geometrische Deutung zu geben und durch sie ein sogenanntes Richtungsfeld zu definieren, wie es die Figg. 112 und 113 zeigen.

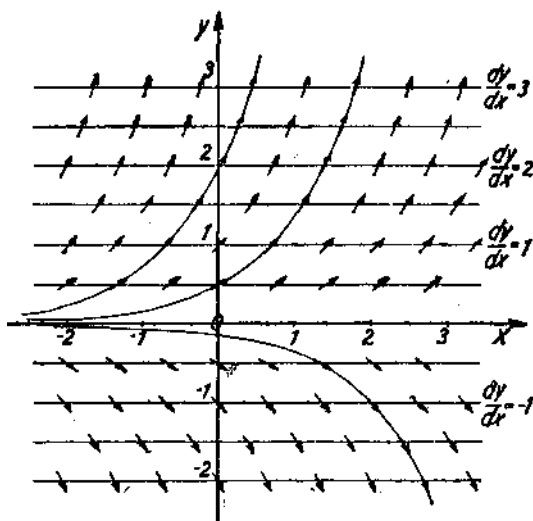


Fig. 112. Richtungsfeld

$$\frac{dy}{dx} = y$$

Fig. 112 stellt das durch Gl. (48) beschriebene Richtungsfeld dar. In einem rechtwinkligen Koordinatensystem stellt die Gleichung $y = \text{const}$ eine Schar zur x -Achse paralleler Geraden dar. Diese Geraden müssen nun von den gesuchten Kurven $y = f(x)$ so

geschnitten werden, daß die Neigung der Kurven mit der Ordinate y gleich ist; die Steigung muß also (unabhängig vom x -Wert) mit zunehmendem Werte $y = \text{const}$ immer größer werden, so wie es die Gesamtheit der kleinen, die Neigung anzeigenden Pfeile (das Richtungsfeld!) in Fig. 112 angibt.

In gleicher Weise erhält man das durch Gl. (49) definierte Richtungsfeld. Hier muß auf den Geraden $x = \text{const}$ die Neigung der ge-

suchten **Kurven** gleichbleibend sein, und zwar doppelt so groß wie der Wert x ; bei negativen x -Werten ist die Neigung entsprechend negativ.

Man erkennt leicht, daß bei einer genügend großen Anzahl eingezeichneter Richtungspfeile die gesuchten Kurven qualitativ zeichnerisch ermittelt werden können und man erkennt desgleichen sofort, daß durch die Richtungsfelder jeweils ganze Kurvenscharen festgelegt werden. So bestimmt das Richtungsfeld $\frac{dy}{dx} = 2x$ die Schar der Parabeln $y = x^2 + C$, wie man es anschaulich der Fig. 113 entnimmt.

Im übrigen ist die Ermittlung der gesuchten Kurvenschar über die Zeichnung des Richtungsfeldes ein, wenn auch etwas grobes, aber als erste Näherung brauchbares graphisches Verfahren zum Auflösen von Differentialgleichungen.

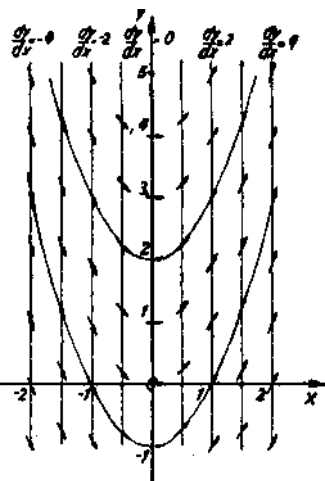


Fig. 113. Richtungsfeld

$$\frac{dy}{dx} = 2x$$

37. Das unbestimmte Integral

Integration als Umkehrung der Differentiation

Betrachten wir nochmals die spezielle Differentialgleichung $\frac{dy}{dx} = 2x$, deren Lösung $y = x^2 + C$ wir erraten hatten. Diese Differentialgleichung ist vor anderen dadurch ausgezeichnet, daß sie aussagt, die Neigung der gesuchten Kurven sei nur eine Funktion der unabhängigen Veränderlichen.

Wie findet man aus dem ersten Differentialquotienten $\frac{dy}{dx} = 2x$ exakt die Funktion selbst? Die Rechenoperation, die man zu diesem Zwecke durchführt, ist die Umkehrung der Differentiation und wird Integration genannt.

Das Integrieren ist als eine Umkehroperation des Differenzierens naturgemäß umständlicher als letzteres, ganz entsprechend, wie

z. B. das Dividieren schwieriger als das Multiplizieren, das Radizieren schwieriger als das Potenzieren ist. Schon beim Radizieren ist die Ermittlung des Wertes einer höheren Wurzel nur auf einem Umwege über das Logarithmieren oder durch rein empirisches Probieren möglich; beim Integrieren handelt es sich eigentlich letzten Endes um ein Erraten der Lösung. Allerdings merkt der Geübte nicht, daß er das Ergebnis errät, da er sich gewisse Gruppen von Lösungen fest ins Gedächtnis eingeprägt hat.

Daß das Integrieren keine eindeutige Operation ist, ist nicht besonders erstaunlich, schon das Ziehen einer Quadratwurzel führt ja zu zwei Ergebnissen. Während also das Radizieren ein zweideutiges Resultat liefert, ist' das Ergebnis der Integration unendlich vieldeutig. Aber genau so wie beim Wurzelziehen oft nur eine Lösung einen naturwissenschaftlichen Sinn hat und die Auswahl zwischen beiden Lösungen nur auf Grund nichtmathematischer Überlegungen möglich ist, so muß man auch aus der durch die Integration erhaltenen Kurvenschar eine bestimmte Kurve durch besondere Überlegungen herausgreifen.

Bezeichnungen **und** Symbolik

Bei der Durchführung der Integration bedient man sich einer besonderen Symbolik, die am speziellen B e i s $\frac{dy}{dx} = 2x$ e -
sprochen werden soll.

Aus $\frac{dy}{dx} = 2x$ oder allgemein $\frac{dF(x)}{dx} = f(x)$,

wenn die gesuchte Funktion mit $F(x)$ und ihre Ableitung mit $f(x)$ bezeichnet wird, erhält man

$$dy = 2x dx \quad \text{oder allgemein} \quad dF(x) = f(x) dx.$$

Um vom Differential dy zur gesuchten Funktion selbst zu gelangen, integriert man und deutet diese Operation durch Vorsetzen des Zeichens $\int$ (Integralzeichen) an.

$$\int dy = y = \int 2x dx = x^2 + C$$

oder allgemein

$$\int dF(x) = F(x) = \int f(x) dx.$$

Man nennt $F(x) = \int f(x) dx$, also diejenige Funktion, die differenziert $f(x)$, den sogenannten Integranden, ergibt, das unbestimmte Integral oder die Stammfunktion von $f(x)$. Die Größe, nach der man die Stammfunktion differenzieren muß, um den Integranden zu erhalten, und die unter dem Integralzeichen hinter dem d (in unserem Beispiel x) steht, heißt Integrationsveränderliche oder Integrationsvariable. Die Konstante C schließlich trägt den Namen Integrationskonstante. Die Zeichen $\int$ und d gehören zusammen und man darf beim Schreiben von z. B. $\int 2 x dx$ das dx nicht vergessen und statt dessen einfach $\int 2 x$ setzen. Bei einer solchen Schreibweise würde man gar nicht erkennen, wonach die Stammfunktion differenziert werden soll, um den Integranden zu ergeben.

Hat der Integrand den Wert 1, wie in

$$\int dx = \int 1 \cdot dx = x + C,$$

so sieht es (bis auf die Integrationskonstante C) so aus, als höben die Zeichen $\int$ und d in ihrer Wirkung einander auf, ähnlich wie etwa die Zeichen $\sqrt{\quad}$ und $(\quad)^2$ sich gegenseitig aufheben, z. B. $\sqrt{(a+b)^2} = a+b$.

die symbolische Anwendung der Integralzeichen bei der Differentialgleichung $\frac{dy}{dx} = y$ gestaltet sich folgendermaßen.

Nach der Umkehrregel ergibt sich zunächst

$$\frac{dx}{dy} = \frac{1}{y} \quad \text{und hieraus} \quad \frac{1}{y} dy = dx.$$

Wir denken uns nämlich x als Funktion von y und dann ist

$$(56) \quad x = \int \frac{1}{y} dy = \ln y + C.$$

Die Funktion $x = \ln y + C$ nach y differenziert (Größe hinter dem d unter dem Integralzeichen!) muß ja gerade $\frac{1}{y}$ ergeben. Lösen wir Gl. (50) nach y auf, so folgt

$$\begin{aligned} \ln y &= x - C, \\ y &= e^{x-C} = e^x \cdot e^{-C} = a e^x, \end{aligned}$$

denn wenn C eine Konstante war, ist auch $a = e^{-C}$ gleichfalls eine Konstante.

Auch wenn, es sich um eine kompliziertere Differentialgleichung handelt, wie z. B.

$$\frac{dy}{dx} = -xy,$$

können wir mit Erfolg eine Integration durchführen.

Zunächst bringen wir sämtliche x enthaltenden Größen auf die eine Seite der Gleichung, alle y enthaltenden auf die andere Seite.

$$\frac{1}{y} dy = -x dx.$$

Man nennt das eine Trennung der Variablen oder Trennung der Veränderlichen durchführen. Es ist dies ein zur Auflösung einfacherer Differentialgleichungen, wie sie vorwiegend bei mathematischer Behandlung chemischer Probleme auftreten, oft benutztes Verfahren.

Wir denken uns nun eine unbekannte Funktion z , die einerseits durch x ausgedrückt, andererseits auch in y geschrieben werden kann, und deren Differential dz sowohl

$$(51) \quad dz = \frac{1}{y} dy$$

als auch

$$(52) \quad dz = -x dx$$

ist. Die Differentialquotienten der unbekannten Funktion lauten also

$$\frac{dz}{dy} = \frac{1}{y} \quad \text{und} \quad \frac{dz}{dx} = -x$$

Aus Gl. (51) folgt

$$(53) \quad z = \int \frac{1}{y} dy = \ln y + C_1$$

und aus Gl. (52)

$$(54) \quad z = - \int x dx = -\frac{x^2}{2} + C_2,$$

wie durch Differenzieren nach y und x nachgeprüft werden kann. Aus (53) und (54) folgt

$$z = \ln y + C_1 = -\frac{x^2}{2} + C_2.$$

und durch Zusammenziehen beider Integrationskonstanten ergibt sich

$$\ln y = -\frac{x^2}{2} + C_2 - C_1 = -\frac{x^2}{2} + C$$

und hieraus

$$(56) \quad y = e^{-\frac{x^2}{2}} \cdot e^C = a e^{-\frac{x^2}{2}}.$$

Bei den drei im vorstehenden durchgeführten Integrationen erhielten wir, wie bereits erwähnt, nicht die Gleichungen von Kurven, sondern von ganzen Kurvenscharen. So ist z. B. die Gl. (55) der analytische Ausdruck für eine Schar von Glockenkurven (vgl. S. 149). Wenn man sich nun für eine bestimmte Kurve interessiert, so muß man der unbestimmten Konstanten a einen definierten Wert geben. Dieser läßt sich festlegen, wenn man einen Punkt durch seine Koordinaten angeben kann, durch den die speziell gesuchte Kurve hindurchgeht. Von dieser möge etwa bekannt sein, daß sie die Ordinatenachse bei $y = 2$ schneide. Es sind dann $x = 0$ und $y = 2$ die Koordinaten eines Punktes der Kurve und daher muß gelten

$$2 = a e^{-\frac{0}{2}} = a \cdot 1$$

und daraus folgt

$$a = 2$$

Die gesuchte Kurve wird also in ihrem Verlauf bestimmt durch die Gleichung

$$y = 2 e^{-\frac{x^2}{2}}.$$

Zwei allgemeine Integrationsregeln

Solleine Summe von Funktionen integriert werden, also

$$F(x) = \int [f_1(x) + f_2(x) + f_3(x)] dx$$

be stimmt werden, so läßt sich leicht zeigen, daß

$$\boxed{\int [f_1(x) + f_2(x) + f_3(x)] dx = \int f_1(x) dx + \int f_2(x) dx + \int f_3(x) dx}$$

ist, daß man also eine Funktionssumme integriert, indem man jeden einzelnen Summanden integriert.

Diese Regel ist nichts weiter als die Umkehrung der Regel über die Differentiation einer Summe von Funktionen.

Es ist also z. B.

$$\int (2x + e^x) dx = \int 2x dx + \int e^x dx = x^2 + e^x + C,$$

wie man durch rückwärtiges Differenzieren leicht nachprüfen kann. Eine weitere Regel allgemeinen Inhaltes besagt, daß ein konstanter Faktor vor das Integralzeichen gezogen werden **darf**.

$$\boxed{\int a f(x) dx = a \int f(x) dx.}$$

Auch diese Regel ist nur eine Umkehrung der Differentiationsregel

$$\frac{d[aF(x)]}{dx} = a \frac{dF(x)}{dx}.$$

So ist z. B.

$$\int 2x dx = 2 \int x dx = 2 \left[\frac{x^2}{2} + C \right],$$

ein Ergebnis, das man ebenfalls leicht durch Differentiation nachprüfen kann, denn die Ableitung von $\frac{x^2}{2} + C$ ist x und die Verdoppelung dieses Zwischenergebnisses liefert den Ausgangsintegranden $2x$.

Wiederholte Integration

Bei den im vorhergehenden besprochenen Grundlagen der Integralrechnung wurde angenommen, daß die erste Ableitung einer Funktion gegeben ist und die Stammfunktion gesucht wird.

Es ist nun durchaus möglich, daß nicht über die erste, sondern über die zweite Ableitung einer Funktion eine Aussage gemacht wird und die Aufgabe gestellt ist, die Urfunktion zu ermitteln. Wir wollen der Einfachheit halber annehmen, daß der zweite Differentialquotient als Funktion der unabhängigen Variablen gegeben ist, etwa

$$\frac{d^2y}{dx^2} = 2x \quad \text{oder in allgemeiner Form} \quad \frac{d^2y}{dx^2} = f(x)$$

Dann ist

$$\frac{dy}{dx} = x^2 + C_1,$$

$$\frac{dy}{dx} = \int f(x) dx,$$

$$y = \frac{x^3}{3} + C_1 x + C_2,$$

$$y = \int \left[\int f(x) dx \right] dx.$$

Man erkennt, daß bei der zweifachen Integration zwei Integrationskonstanten auftreten (entsprechend mehr, wenn man bei der wiederholten, Integration von einem noch höheren Differentialquotienten ausgeht).

Will man daher aus der ermittelten Kurvenschar eine bestimmte Kurve herausgreifen, so genügt nicht mehr die Angabe eines Punktes dieser Kurve, denn damit läßt sich nur eine Konstante ermitteln. Man muß in diesem Falle noch die Koordinaten eines zweiten auf der Kurve gelegenen Punktes kennen oder die Neigung der Kurve in einem bekannten Punkte angeben können.

38. Das bestimmte Integral und sein Zusammenhang mit dem unbestimmten

Integration als Summenbildung

Kehren wir noch einmal zu dem auf S. 213 angedeuteten Probiert der elektrolytischen Abscheidung durch einen in seiner Stärke zeitlich veränderlichen Strom zurück!

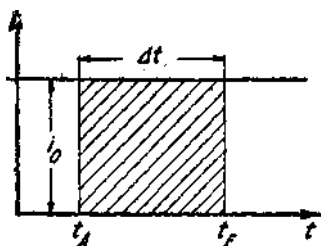


Fig. 114. Darstellung einer Elektrizitätsmenge als Fläche bei zeitlich konstanter Stromstärke

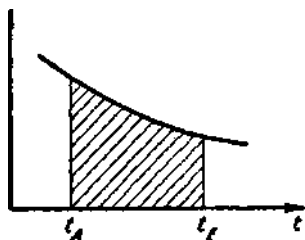


Fig. 115. Darstellung einer Elektrizitätsmenge als Fläche bei zeitlich veränderlicher Stromstärke

Bei konstanter Stromstärke i_0 war die in der Zeit $\Delta t = t_F - t_A$ abgeschiedene Menge Δm gegeben als $\Delta m = \bar{A} i_0 \Delta t$. Zeichnen wir uns den zeitlichen Verlauf der Stromstärke i_0 in einem Koordinatensystem auf (Fig. 114), so erkennen wir sofort, daß $\frac{\Delta m}{\Delta t} = i_0 \cdot \Delta t$ dargestellt wird durch den Inhalt der unter der Kurve

$i = i_0$ liegenden schraffierten Fläche, die seitlich von den Ordinaten, die zu den Abszissen werten t_A und t_E gehören, begrenzt wird.

Ist nun die Stromstärke veränderlich, so wird auch in diesem Falle, die während der Zeit $t_E - t_A$ abgeschiedene Menge Δm dividiert durch das elektrochemische Äquivalent $\bar{A}$ gegeben sein als

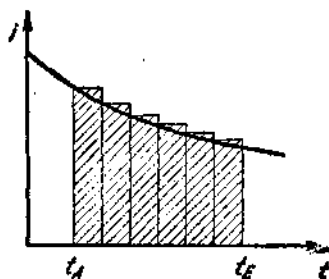
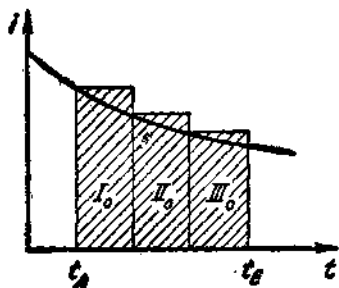
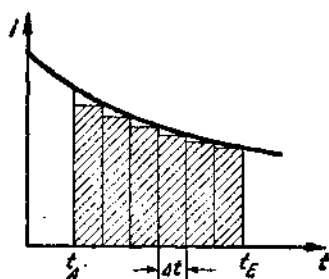
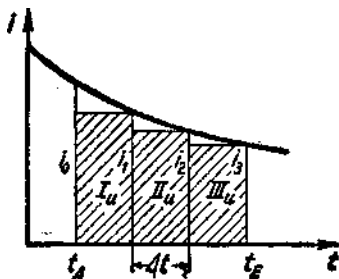


Fig. 116. Näherungsweise Flächeninhaltsbestimmung durch Bildung der Unter- bzw. Obersumme von drei Rechtecken

Fig. 117. Näherungsweise Flächeninhaltsbestimmung durch Bildung der Unter- bzw. Obersumme von sechs Rechtecken

der Inhalt der schraffierten Fläche in Fig. 115. Es ist dann die Aufgabe zu lösen, die die während der Elektrolyse übergegangene Ladungsmenge darstellende Fläche zu ermitteln.

Teilen wir, wie es in Fig. 116 geschehen ist, das Zeitintervall $t_E - t_A$ in drei gleiche Teile und zeichnen einerseits die Rechtecke I_u, II_u, III_u sowie I_o, II_o und III_o , so erkennen wir, daß in beide Fällen der Inhalt der gesuchten Fläche und damit die übergegangene

Ladung näherungsweise ermittelt werden kann als Summe der drei Rechtecke, also

$$\begin{aligned}\frac{\Delta m}{\Delta} &\approx I_u + II_u + III_u = i_1 \cdot \Delta t + i_2 \cdot \Delta t + i_3 \cdot \Delta t \\ &= (i_1 + i_2 + i_3) \Delta t\end{aligned}$$

und desgleichen

$$\frac{\Delta m}{\Delta} \approx I_0 + II_0 + III_0,$$

wobei stets

$$I_0 + II_0 + III_0 > \frac{\Delta m}{\Delta} > I_u + II_u + III_u$$

sein wird.

Teilt man das betrachtete Zeitintervall $t_E - t_A$ statt in drei, in sechs (wie es in Fig. 117 geschehen ist) Unterintervalle; so erkennt man, daß die Summe der sechs Rechtecke den gesuchten Flächeninhalt schon wesentlich besser wiedergibt als die Summe von den drei Rechtecken. Die Annäherung wird um so genauer, je größer die Anzahl der Rechtecke gewählt wird. Dabei nähert sich bei diesem Prozeß, bei dem zwar die Zahl der Rechtecke n immer größer, dagegen die Breite Δt der einzelnen Streifen immer kleiner wird, sowohl die Obersumme $I_0 + II_0 + III_0 + \dots$ als auch die Untersumme $I_u + II_u + III_u + \dots$ dem gesuchten Flächen wert. So können wir diesen als den Grenzwert betrachten, dem sich die Ober- und Untersumme nähern, wenn n nach Unendlich, Δt dagegen nach Null geht.

Also symbolisch geschrieben ist

$$F = \frac{\Delta m}{\Delta} = \lim_{\substack{n \rightarrow \infty \\ \Delta t \rightarrow 0}} (i_1 + i_2 + i_3 + \dots + i_n) \Delta t = \lim_{\substack{n \rightarrow \infty \\ \Delta t \rightarrow 0}} \sum_{k=1}^n i_k \cdot \Delta t.$$

Für dieses Symbol schreibt man auch einfacher $\int_{t_A}^{t_E} i \, dt$ und nennt es ein bestimmtes Integral über $i \cdot dt$ in den Grenzen t_A bis t_E (untere bzw. obere Grenze). Das Zeichen $\int$ ist ein stilisiertes Σ und soll an die Summenbildung erinnern.

$\int_{t_A}^{t_E} i \, dt$ wird übrigens in einem Coulometer oder Amperestunden-Zähler durch elektrochemische oder elektrodynamische Wirkungen automatisch, bestimmt.

Der innere Zusammenhang von bestimmtem und unbestimmtem Integral

Die Verwendung desselben mathematischen Zeichens und desselben Namens deutet darauf hin, daß zwischen dem bestimmten und dem unbestimmten Integral eine enge Beziehung besteht. Diesen inneren Zusammenhang zwischen der Grenzwertbestimmung einer Summe und der Umkehrung der Differentiation wollen wir jetzt herausarbeiten.

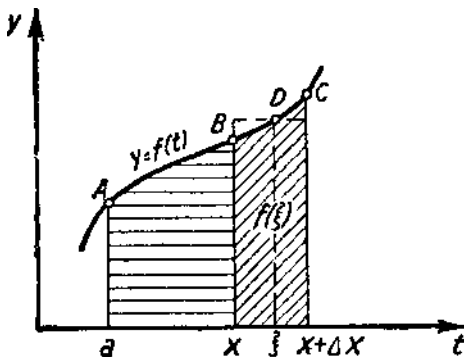


Fig. 118

Das bestimmte Integral läßt sich geometrisch als Fläche unter einer Kurve deuten und sein Wert hängt von der Wahl der Grenzen a b $\int_a^x f(t) dt$ ist der Inhalt der waagerecht schraffierten Fläche in Fig. 118 und ist bei festgehaltener unterer Grenze a eine Funktion der oberen Grenze x . (Die Integrationsveränderliche ist zur eindeutigen begrifflichen Unterscheidung von der Integrationsgrenze x mit dem Buchstaben t bezeichnet.) Diese Funktion wollen wir

$$(56) \quad F(x) = \int_a^x f(t) dt$$

nennen. Der Wert dieser Funktion nimmt in unserem Falle zu, wenn die obere Grenze x weiter nach rechts hinausrückt, also x einen größeren Zahlenwert annimmt.

Entsprechend bedeutet

$$F(x + \Delta x) = \int_a^{x + \Delta x} f(t) dt$$

die unter der Kurve $y = f(t)$ befindliche Fläche zwischen den Ordinaten bei $t = a$ und $t = x + \Delta x$.

Der Zuwachs der in Gl. (56) definierten Funktion ist demnach

$$\Delta F(x) = F(x + \Delta x) - F(x) = \int_a^{x + \Delta x} f(t) dt - \int_a^x f(t) dt$$

und wird geometrisch durch den Inhalt der schräg schraffierten Fläche wiedergegeben. Diese schräg schraffierte Fläche läßt sich inhaltsgleich in ein Rechteck von der Breite Δx und einer Höhe $f(\xi)$, also dem Flächeninhalte $\Delta F(x) = f(\xi) \cdot \Delta x$ verwandeln. Der Schnittpunkt D der in ξ errichteten Senkrechten mit der Kurve $y = f(t)$ liegt dann zwischen B und C .

Der Differenzenquotient unserer neu definierten Funktion $F(x)$ ist

$$\frac{\Delta F(x)}{\Delta x} = \frac{F(x + \Delta x) - F(x)}{\Delta x} = \frac{1}{\Delta x} \left(\int_a^{x + \Delta x} f(t) dt - \int_a^x f(t) dt \right)$$

und wird dargestellt durch die Länge der gestrichelt gezeichneten Ordinate $y = f(\xi)$.

Fragen wir nun nach dem Differentialquotienten unserer Funktion $F(x)$, so ist er symbolisch wiedergegeben durch

$$\frac{dF(x)}{dx} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{F(x + \Delta x) - F(x)}{\Delta x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta x} \left(\int_a^{x + \Delta x} f(t) dt - \int_a^x f(t) dt \right)$$

Geometrisch bedeutet der Grenzübergang, daß der Punkt C beliebig nahe an B heranrückt; damit wird die zusätzliche (schräg schraffierte) Fläche immer kleiner und damit auch das gleichgroße Rechteck $f(\xi) \cdot \Delta x$. Der Punkt D rückt, da er zwischen B und C liegt, mit C zusammen auf B zu. Der Differenzenquotient $\frac{\Delta F(x)}{\Delta x}$, dargestellt durch die Ordinate $f(\xi)$, geht damit in der Grenze in den Differentialquotienten $\frac{dF(x)}{dx}$ über und dieser wird nun durch die Ordin $y = f(x)$ lergegeben.

So ist also

$$(57) \quad \frac{dF(x)}{dx} = f(x).$$

Damit ist gezeigt, daß das bestimmte und das unbestimmte Integral wesensgleich sind, denn $F(x) = \int_a^x f(t) dt$ war definiert als eine Summe, und zwar als

$$F(x) = \lim_{\substack{n \rightarrow \infty \\ \Delta t \rightarrow 0}} \sum_{k=1}^n f(t)_k \cdot \Delta t = \int_a^x f(t) dt$$

und ergibt sich nun aus GL (57) durch Integration (Umkehrung der Differentiation) zu

$$F(x) = \int f(x) dx + C.$$

Die Bildung der Flächensumme unter einer Kurve ist also inhaltlich gleichbedeutend mit der Frage nach der Stammfunktion, deren Ableitung durch die Kurve, unter der die Fläche, bestimmt werden soll, dargestellt wird.

Vergegenwärtigen wir uns noch einmal an Hand einer Zeichnung das soeben Gesagte.

In Fig. 119 sind in zwei Koordinatensystemen eine Funktion $F(x)$ und ihre Ableitung $\frac{dF(x)}{dx}$ dargestellt.

Kennt man den Verlauf der die Funktion $F(x)$ darstellenden Kurve I, so läßt sich durch Ermittlung der Tangentensteigung für einen beliebigen Punkt der Wert $\frac{dF(x)}{dx}$ feststellen und so die Kurve II zeichnen.

Ist umgekehrt der Verlauf der Ableitung $\frac{dF(x)}{dx}$ bekannt

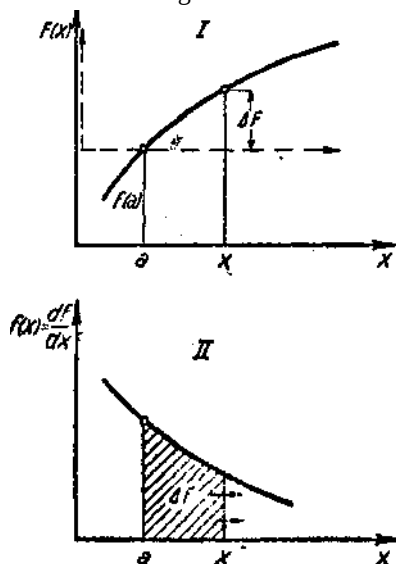


Fig. 119. Ermittlung der Stammfunktion durch Flächeninhaltsbestimmungen unter dem Integranden

und soll die Stammfunktion $F(x)$ ermittelt werden, so läßt sich die die Stammfunktion darstellende Kurve punktweise zeichnen, wenn man folgenden Weg einschlägt.

Von a ausgehend wird unter der Ableitungskurve der Flächeninhalt eines Streifens ermittelt, der rechts von der Ordinate $f(x)$ in x begrenzt wird: Verlegt man nun die rechte Begrenzung des Streifens immer weiter nach rechts, macht also x immer größer, so erhält man eine Folge von Zahlen für die Flächeninhalte der immer größer werdenden Streifen. Zeichnet man die so ermittelten bestimmten Integralwerte mit der variablen oberen Grenze x als Funktion von x auf, so erhält man die Kurve I, allerdings in einem um das Stück $F(a)$ nach oben verschobenen, gestrichelt gezeichneten Koordinatensystem. Da wir die Zählung der Flächeninhalte erst bei a begonnen haben, hat die ermittelte Stammfunktion bei a den Wert Null. Jede zu der so ermittelten Kurve parallel verschobene stellt eine Stammfunktion von $f(x) = \frac{dF(x)}{dx}$

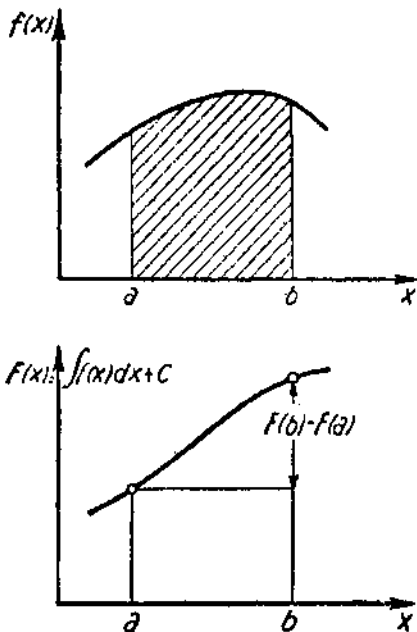


Fig. 120. Das bestimmte Integral als Fläche bzw. Ordinatenzuwachs

dar, denn alle diese Funktionen ergeben differenziert $f(x)$.

Es tritt also bei der Umkehrung des Differenzierens, auch wenn wir sie geometrisch als Flächenermittlung unter der Ableitungskurve deuten, eine unbestimmte Integrationskonstante auf. Diese Konstante hat im vorliegenden Falle den Wert $F(a)$.

Die Bestimmung eines Streifenflächeninhaltes unter der Ableitungskurve gibt uns zahlenmäßig nur den Ordinatenzuwachs ΔF bei einer Stammfunktion zwischen den Abszissen a und x .

Das bestimmte Integral $\int_a^b f(x) dx$ läßt sich demnach (Fig. 120) geometrisch in doppelter Weise deuten:

1. als Fläche unter der die Funktion $f(x)$ darstellenden Kurve zwischen den zu a und b gehörenden Ordinaten,
2. als Ordinatenz $F(b) - F(a)$, bei einer Stammkurve $F(x) = \int f(x) dx + C$ bei beliebigem Wert der Integrationskonstanten.

Auswertung bestimmter Integrale

Nachdem nun das bestimmte Integral auf das unbestimmte zurückgeführt worden ist, wird seine Ermittlung leicht.

Es sei die Aufgabe gestellt, den Flächeninhalt der durch Schraffur gekennzeichneten Figur unter der Parabel $y = x^2$ zu ermitteln, die seitlich von den Ordinaten bei $x = 1$ und $x = 2$ begrenzt wird (Fig. 121). Es ist dieser Flächeninhalt

$$F = \int_1^2 y dx = \int_1^2 x^2 dx.$$

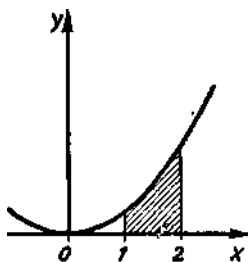


Fig. 121. Flächeninhaltsbestimmung unter der Parabel

Wir wissen, daß der Flächeninhalt F zahlenmäßig dargestellt wird durch den Ordinatenzuwachs einer Funktion, deren erste Ableitung x^2 ist, zwischen den Abszissen $x = 1$ und $x = 2$.

Wir finden zunächst diese Funktion durch Ausführung der Integration, ohne daß die Grenzen besonders beachtet werden. Die gesuchte Funktion lautet dann (wie man sich durch Rückwärtsdifferentiation überzeugt)

$$F(x) = \frac{x^3}{3} + C,$$

und ihre Werte sollen die Flächeninhalte der Streifen unter der Parabel angeben, die links bei $x = 1$ beginnen und nach rechts bis zur beliebigen Abszisse x reichen. Diese Festsetzung gestattet es uns, die Integrationskonstante C zu bestimmen. Bei $x = 1$, wenn also die obere Grenze des Integrals mit seiner unteren zu-

sammenfällt, ist noch kein Streifen vorhanden, daher muß $F(1)$ den Wert Null haben. Es ist demnach

$$F(1) = 0 = \frac{1^3}{3} + C \quad \text{oder} \quad C = -\frac{1^3}{3},$$

und unsere gesuchte spezielle Stammfunktion, die den Flächeninhalt unter der Parabel als Funktion der oberen Grenze angibt, lautet

$$F(x) = \frac{x^3}{3} - \frac{1^3}{3}.$$

Wir interessieren uns im besonderen für den Inhalt der Fläche, die bis zur Ordinate in $x = 2$ reicht, und daher ist

$$F(2) = \frac{2^3}{3} - \frac{1^3}{3} = \frac{1}{3} (2^3 - 1^3) = \frac{1}{3} (8 - 1) = \frac{7}{3}.$$

Damit ist das gesuchte bestimmte Integral ausgewertet. Es ist

$$\int_1^2 x^2 dx = \frac{7}{3}.$$

Das bedeutet, daß die Fläche $\frac{7}{3} \text{ cm}^2$ groß ist, wenn die Einheitslängen auf den Koordinatenachsen 1 cm betragen.

Man pflegt sich bei der Auswertung bestimmter Integrale einer festgelegten Schreibweise zu bedienen. Zu dem eben errechneten Ergebnis gelangt man formal auf folgendem Wege.

Man integriert zunächst ohne die Grenzen zu beachten und erhält $\frac{x^3}{3}$, streicht jedoch rechts vom Ergebnis einen senkrechten Strich mit den Zahlen 1 und 2, um anzudeuten, α, β bei der Auswertung noch die Grenzen berücksichtigt werden müssen.

$$\int_1^2 x^2 dx = \frac{x^3}{3} \Big|_1^2.$$

Nun setzt man für x zunächst die obere Grenze (2), dann die untere Grenze (1) ein und subtrahiert den so erhaltenen letzteren Wert von dem ersteren. Das Ergebnis ist die bereits oben gefundene Zahl.

$$\int_1^2 x^2 dx = \frac{x^3}{3} \Big|_1^2 = \frac{2^3}{3} - \frac{1^3}{3} = \frac{8}{3} - \frac{1}{3} = \frac{7}{3}.$$

Unstetiger Integrand. Es kann gelegentlich die Aufgabe vorliegen, ein bestimmtes Integral auszuwerten, wenn der Integrand eine unstetige Funktion ist und durch eine Kurve, wie sie in Fig. 122 schematisch angedeutet ist, dargestellt wird.

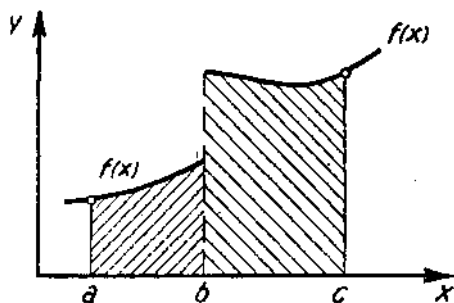


Fig. 122. Bestimmtes Integral bei unstetigem Integranden

$\int_a^c f(x) dx$ wird auch in diesem Falle durch den Flächeninhalt der schraffierten Fläche unter der Kurve gegeben, und man sieht anschaulich ein, daß die Unstetigkeit bei $x=b$ keine Komplizierung der Integralauswertung mit sich bringt. Das Integral wird einfach als Summe zweier Teilintegrale aufgefaßt

$$\int_a^c f(x) dx = \int_a^b f(x) dx + \int_b^c f(x) dx.$$

Die Teilintegrale, die in Fig. 122 durch verschiedene Schraffur angedeutet sind, werden nach den üblichen Rechenmethoden ermittelt. Einen solchen aus der Praxis herausgegriffenen Fall findet der Leser auf S. 278 in Fig. 135 dargestellt.

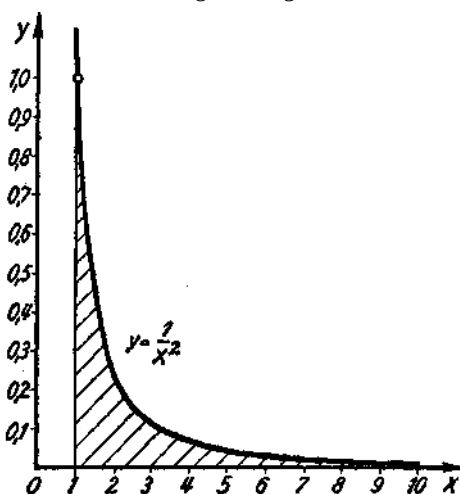


Fig. 123. Bestimmtes Integral mit einer im Unendlichen liegenden Grenze

Im Unendlichen liegende Grenzen. Eine oder auch beide Grenzen eines bestimmten Integrals können im Unendlichen liegen, ohne

daß deswegen der Integralwert über einen endlichen Betrag hinauswächst.

So bedeutet z. B. die Auswertung des Integrals $\int_1^{\infty} \frac{1}{x^2} dx$ die Ermittlung der unter der Kurve $y = \frac{1}{x^2}$ liegenden Fläche, die links bei $x = 1$ beginnt und sich rechts bis ins Unendliche erstreckt. Daß diese, in Fig. 123 dargestellte Fläche, nicht unendlich groß ist, liegt daran, daß die Ordinalen $y = \frac{1}{x^2}$ mit wachsendem x dem Werte Null zustreben, und zwar (und das ist wesentlich!) in solchem Maße, daß die Nullstrebigkeit der Ordinalen das Unendlichgroßwerden der Abszissenwerte überkompensiert.

Der gesuchte Integralwert ist in diesem speziellen Falle

$$\int_1^{\infty} \frac{1}{x^2} dx = -\frac{1}{x} \Big|_1^{\infty} = -\frac{1}{\infty} + 1 = -0 + 1 = 1.$$

Das Vorzeichen eines bestimmten Integrals und seine Grenzen

Ein bestimmtes Integral wird geometrisch durch eine Fläche unter einer Kurve dargestellt und daher könnte man annehmen, daß alle bestimmten Integrale bei der Auswertung eine positive Zahl ergeben. Das ist jedoch durchaus nicht der Fall. Hierzu ein Beispiel!

Es seien die Flächen zu berechnen, die unter der Sinuskurve zwischen $x = 0$ und $x = \pi$ einerseits sowie $x = \pi$ und $x = 2\pi$ andererseits liegen, von denen man aus Symmetriegründen von vornherein aussagen kann, daß sie gleich sind (Fig. 124).

Es ist

$$F_1 = \int_0^{\pi} \sin x \, dx \quad \text{und} \quad F_2 = \int_{\pi}^{2\pi} \sin x \, dx,$$

$$F_1 = -\cos x \Big|_0^{\pi} = -\cos \pi + \cos 0$$

$$F_1 = +1 + 1 = 2$$

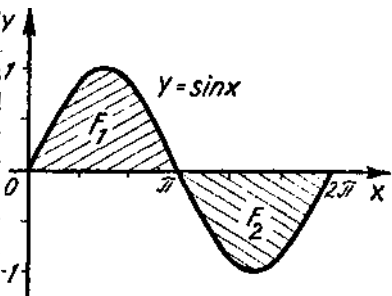


Fig. 124. Flächeninhaltsbestimmung unter der Sinuskurve

und

$$F_2 = -\cos x \Big|_{\pi}^{2\pi} = -\cos 2\pi + \cos \pi$$

$$F_2 = -1 - 1 = -2$$

$$F_1 = -F_2.$$

Daß das Integral F_2 einen negativen Wert hat, hängt mit folgendem zusammen. Der Inhalt einer Fläche läßt sich in eindeutiger Weise aus der Länge der die Fläche umschließenden Kurve und der besonderen Art dieser Begrenzungslinie ermitteln. Ein bekannter und einfacher Fall liegt beim Kreise vor. Der Umfang eines Kreises ist $U = 2\pi r$ und der Flächeninhalt $F = \pi r^2$, also

$$F = \pi \left(\frac{U}{2\pi} \right)^2 = \frac{U^2}{4\pi}.$$

Ähnlich ist es bei einem Quadrat mit der Seite a $F = a^2$ und $U = 4a$ und damit $F = \frac{U^2}{16}$.

Bei irgendeiner anders begrenzten Fläche ist der funktionelle Zusammenhang von F und U ebenfalls stets vorhanden, wenn auch nicht so einfach, wie in den beiden genannten Fällen.

Es gibt Apparate (siehe S. 281), sogenannte Planimeter, die es gestatten, durch Ausmessung der Länge des Umfanges einer Fläche deren Inhalt zu bestimmen. Es wird dabei mit einem Stift die auszumessende Fläche umfahren und die Art der Umfahrung und die Länge des dabei zurückgelegten Weges liefern gemeinsam, vom Instrument automatisch ausgewertet, den Flächeninhalt.

Denken wir uns einen Wanderer die Begrenzungslinie der gesuchten Fläche abschreitend, so bedeutet die Auswertung des Inte-

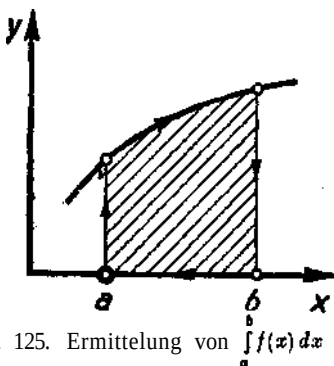


Fig. 125. Ermittlung von $\int_a^b f(x) dx$

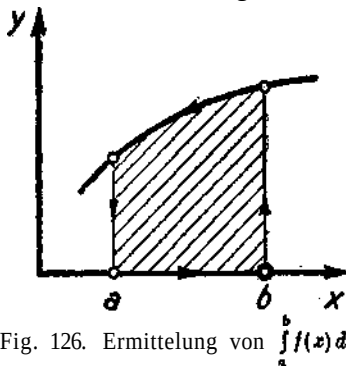


Fig. 126. Ermittlung von $\int_a^b f(x) dx$

grals $\int_a^b f(x) dx$ eine Umwandlung der in Fig. 125 schraffierten Fläche vom durch einen Doppelkreis markierten Punkt in Richtung der Pfeile.

Die umwanderte Fläche liegt dabei stets zur Rechten des Wanderers und wird dabei positiv gezählt.

Soll nun im Gegensatz hierzu das Integral $\int_b^a f(x) dx$, also dasselbe wie oben, nur mit vertauschten Grenzen, berechnet werden, so bedeutet das (Fig. 126) eine Wanderung von dem bei b gelegenen Punkt im gezeichneten Pfeilsinne um die gesuchte Fläche herum. Jetzt liegt die Fläche stets zur Linken des Wanderers und wird negativ gezählt. Da es in beiden Fällen dieselbe Fläche ist, gilt

$$\int_a^b f(x) dx = - \int_b^a f(x) dx.$$

Eine Vertauschung der Grenzen eines bestimmten Integrals führt also zu einer Umkehrung des Vorzeichens.

So ist z. B.

$$\begin{aligned} \int_0^\pi \sin x \, dx &= -\cos x \Big|_0^\pi \\ &= -(\cos \pi - \cos 0) = 2 \end{aligned}$$

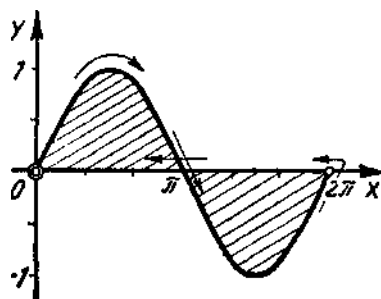
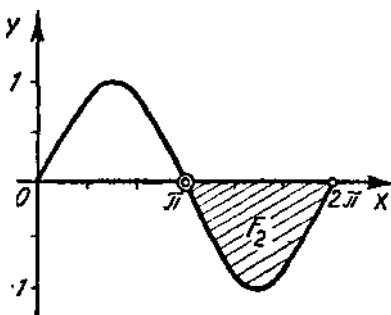
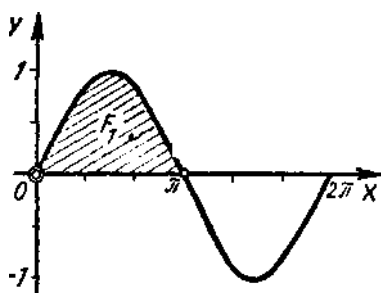


Fig. 127. $\int_0^{2\pi} \sin x \, dx$ hat als Summe des positiv gezählten Integrals F_1 und des negativ gezählten F_2 den Wert Null!

und
$$\int_{\pi}^0 \sin x \, dx = -\cos x \Big|_{\pi}^0 = -(\cos 0 - \cos \pi) = -2.$$

Kehren wir nochmals zu dem Beispiel von S. 233 zurück! Man entnimmt der Fig. 127 leicht, warum nach der eben gegebenen Regel F_1 positiv, F_2 dagegen negativ herauskommt.

Das Integral $\int_0^{2\pi} \sin x \, dx$ muß natürlich als Summe von F_1 und F_2 den Wert Null haben.

Differentiation eines bestimmten Integrals nach seinen Grenzen

Der Wert eines bestimmten Integrals ist natürlich abhängig von den Grenzen. Wird die untere Grenze a um Δa vergrößert, so verkleinert sich der Absolutwert des das Integral darstellenden Flächeninhaltes, bei Vergrößerung der oberen Grenze b um Δb wächst dagegen der Flächeninhalt so, wie es der Fig. 128 anschaulich entnommen werden kann.

Ganz im Sinne der auf S. 226 angestellten Überlegungen, kann man nach dem Differentialquotienten des bestimmten Integrals nach seinen beiden Grenzen fragen und erhält dann die leicht zu merkenden Formel

$$(58) \quad \frac{d \int_a^b f(x) \, dx}{db} = f(b)$$

und

$$(59) \quad \frac{d \int_a^b f(x) \, dx}{da} = -f(a)$$

Wir wollen Formel (58) benutzen, um ein physikalisch-chemisches Problem durchzurechnen.

Man unterscheidet bekanntlich die wahre spezifische Wärme c von der mittleren $\bar{c}$ und definiert letztere durch die Gleichung

$$\bar{c} (t_2 - t_1) = \int_{t_1}^{t_2} c \, dt;$$

man ersetzt also in Gedanken die temperaturabhängige spezifische Wärme durch einen konstanten Mittelwert, der so gewählt wird,

daß die zur Erwärmung von einem Gramm des untersuchten Stoffes von t_1 auf t_2 benötigte Wärmemenge $\bar{c}(t_2 - t_1)$ genau so groß ist, wie diejenige beim tatsächlichen Experiment $\left(\int_{t_1}^{t_2} c dt\right)$.

Geometrisch bedeutet das den Ersatz einer Fläche unter der Kurve $c = f(t)$ durch ein gleich großes Rechteck von der Höhe $\bar{c}$ (Fig. 129).

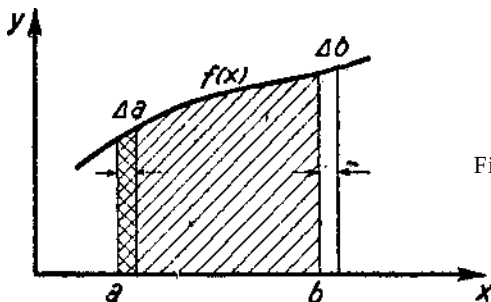


Fig. 128. Differentiation eines bestimmten Integrals nach seinen Grenzen

Kennt man c als Funktion der Temperatur, so ist die Ermittlung von $\bar{c}$ sehr leicht. Es ist einfach

$$\bar{c} = \frac{\int_{t_1}^{t_2} c dt}{t_2 - t_1}.$$

Beim Experiment liegen die Verhältnisse in der Regel gerade umgekehrt. Das, was man bestimmt, ist $\bar{c}$ in einem gewissen Temperaturbereich und das, was man aus den gemessenen Werten zu berechnen sucht, ist die wahre spezifische Wärme c .

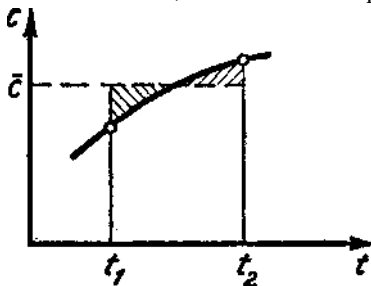


Fig. 129. Zusammenhang von wahrer und mittlerer spezifischer Wärme

Bei festgehaltener unterer Grenze t_1 des Temperaturintervalls ist $\bar{c}$ abhängig von der oberen Grenze t_2 und es möge experimentell festgestellt worden sein, daß $\bar{c}$ eine lineare Funktion der oberen Temperaturbereichsgrenze t_2 ist. Mithin ist

$$\bar{c} = a + b(t_2 - t_1),$$

wenn a und b zwei Konstanten bedeuten.

Es gilt dann

$$\int_{t_1}^{t_2} c \, dt = \bar{c} (t_2 - t_1),$$

$$\int_{t_1}^{t_2} c \, dt = [a + b (t_2 - t_1)] (t_2 - t_1) = a (t_2 - t_1) + b (t_2 - t_1)^2.$$

Die wahr $c(t_2) = \frac{d \int_{t_1}^{t_2} c \, dt}{dt_2} = \frac{d}{dt_2} [a (t_2 - t_1) + b (t_2 - t_1)^2]$, dann
 $c(t_2) = a + 2b (t_2 - t_1).$

Da t_2 als eine variable Größe angesehen werden sollte, lassen wir zwecks Andeutung dieses Tatbestandes den Index fort und schreiben kurz

$$c(t) = a + 2b(t - t_1).$$

Die wahre spezifische Wärme ergibt sich im vorliegenden Falle als eine lineare Funktion der Temperatur (Fig. 130). Die Steigung

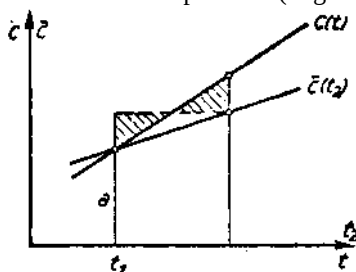


Fig. 130. Ermittlung der wahren spezifischen Wärme aus der mittleren

der diese Funktion darstellenden Geraden ist doppelt so groß, wie diejenige der Geraden, die das Verhalten der mittleren spezifischen Wärme als Funktion der oberen Temperaturintervallgrenze wiedergibt.

2. KAPITEL

Integrationsmethoden

39. Grundintegrale

Begriff des Grundintegrals

Nachdem wir in dem vorstehenden Kapitel allgemeine Grundlagen der Integralrechnung besprochen haben, wollen wir jetzt dazu übergehen, die Methoden kennenzulernen, mit deren Hilfe man in der Praxis vorkommende Integrale auswerten kann. Wie schon erwähnt, gibt es in der Integralrechnung keine Regeln, entsprechend den in der Differentialrechnung, die es gestatten würden, jedes beliebige vorgelegte Integral zu berechnen.

Die Funktion, welche differenziert den Integranden ergibt, muß letzten Endes stets erraten werden. Bei einer gewissen Anzahl von Integralen merkt man sich einfach die Lösung und bezeichnet diese Gruppe von Integralen als sogenannte Grundintegrale. Alle anderen vorkommenden Integrale pflegt man durch besondere, im folgenden zu besprechende Verfahren in Grundintegrale umzuformen und so ihre Lösung zu finden.

Als Grundintegrale pflegt man in der Regel diejenigen zu bezeichnen, die die nachstehende Tabelle enthält. Man überzeuge sich von der Richtigkeit der angegebenen Lösung durch Rückwärtsdifferenzieren.

Tabelle der Grundintegrale

$$1. \int x^n dx = \frac{x^{n+1}}{n+1} + C \quad (n \text{ beliebige Zahl mit Ausnahme von } -1),$$

$$2. \int \frac{dx}{x} = \ln x + C,$$

3. $\int e^x dx = e^x + C,$
4. $\int \sin x dx = -\cos x + C,$
5. $\int \cos x dx = \sin x + C,$
6. $\int \frac{dx}{\sin^2 x} = -\operatorname{ctg} x + C,$
7. $\int \frac{dx}{\cos^2 x} = \operatorname{tg} x + C,$
8. $\int \operatorname{Sin} x dx = \operatorname{Cos} x + C,$
9. $\int \operatorname{Cos} x dx = \operatorname{Sin} x + C,$
10. $\int \frac{dx}{\operatorname{Sin}^2 x} = -\operatorname{Ctg} x + C,$
11. $\int \frac{dx}{\operatorname{Cos}^2 x} = \operatorname{Tg} x + C,$
12. $\int \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} = \operatorname{arc} \sin x + C,$
13. $\int \frac{dx}{1+x^2} = \operatorname{arc} \operatorname{tg} x + C,$
14. $\int \frac{dx}{\sqrt{1+x^2}} = \operatorname{Ar} \operatorname{Sin} x + C = \ln (x + \sqrt{1+x^2}) + C,$
15. $\int \frac{dx}{\sqrt{x^2-1}} = \operatorname{Ar} \operatorname{Cos} x + C = \ln (x + \sqrt{x^2-1}) + C,$
16. $\int \frac{dx}{1-x^2} = \operatorname{Ar} \operatorname{Tg} x + C = \frac{1}{2} \ln \frac{1+x}{1-x} + C$
 $= \frac{1}{2} \ln \frac{x+1}{x-1} + C.$

Die Anwendung der Tabelle ist ohne weiteres verständlich. An einem speziell ausgewählten Integral wollen wir als Beispiel die Regel 1 üben.

Es sei zu integrieren $\int \frac{dx}{\sqrt{x^3}}$. Dies ist

$$\int \frac{dx}{\sqrt{x^3}} = \int x^{-\frac{3}{2}} dx = \frac{x^{-\frac{3}{2}+1}}{-\frac{3}{2}+1} + C = \frac{2}{-1} \sqrt{x} + C.$$

Anwendungsbeispiele

So einfach die Grundintegrale in ihrer Auswertung sind — man braucht die Lösung nur in der Tabelle der Grundintegrale nachzusehen, wenn man sie nicht von vornherein auswendig weiß —, so oft treten sie doch in den Naturwissenschaften auf. Wir wollen im folgenden eine kleine Anzahl von Beispielen durchrechnen.

Erwärmung eines Körpers. Um einen Körper mit der Masse g (Gramm) bei konstantem Volumen von einer Temperatur T_1 auf eine Temperatur T_2 zu erwärmen, braucht man eine Wärmemenge Q (Calorien):

$$Q = g \int_{T_1}^{T_2} c_v dT.$$

c_v ist die spezifische Wärme bei konstantem Volumen und ist eine Funktion der Temperatur. Bei sehr tiefen Temperaturen, in der Nähe des absoluten Nullpunktes, ist c_v für Kupfer gegeben durch die Gleichung

$$c_v = 2,12 \cdot 10^{-7} T^3 \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot \text{Grad}},$$

wenn T die absolute Temperatur bedeutet.

Um z. B. 1 kg Kupfer von 10°K auf 20°K zu erwärmen, braucht man eine Wärmemenge

$$\begin{aligned} Q &= 10^3 \cdot \int_{10}^{20} 2,12 \cdot 10^{-7} T^3 dT = 2,12 \cdot 10^{-4} \int_{10}^{20} T^3 dT \\ &= 2,12 \cdot 10^{-4} \frac{T^4}{4} \Big|_{10}^{20} = 0,53 \cdot 10^{-4} (20^4 - 10^4) \\ &= 0,53 \cdot 10^{-4} (2^4 \cdot 10^4 - 10^4) = 0,53 \cdot 10^{-4} \cdot 15 \cdot 10^4 = 7,95 \text{ cal.} \end{aligned}$$

Anlaufen von Silber in Joddampf. Bringt man ein Silberblech in einen Raum, der mit Joddampf gefüllt ist, so bildet sich auf der Silberoberfläche eine Schicht Jodsilber, deren Dicke x mit der

Zeit wächst. Nach Tammann ist die Wachstumsgeschwindigkeit der Schicht ihrer eigenen Dicke umgekehrt proportional oder, in Form einer Gleichung ausgedrückt,

$$(60) \quad \dot{x} = \frac{dx}{dt} = \frac{k}{x},$$

wobei k eine Konstante bedeutet. Nach welchem Gesetz wächst nun die Schicht mit fortschreitender Zeit t ? Aus Gl. (60) erhalten wir

$$x dx = k dt.$$

Wir integrieren auf beiden Seiten und erhalten

$$\int x dx = k \int dt, \\ \frac{x^2}{2} + C_1 = k t + C_2.$$

Die beiden Integrationskonstanten ziehen wir zu einer zusammen und schreiben in Zukunft in ähnlichen Fällen immer nur eine Integrationskonstante:

$$\frac{x^2}{2} = k t + C_2 - C_1 = k t + C.$$

Die Konstante C bestimmen wir aus der Bedingung, daß beim Beginn der Zeitzählung noch kein Jodsilber gebildet gewesen sein soll, also für $t = 0$ auch die AgJ-Schichtdicke x gleich Null sein sollte. Hieraus ergibt sich auch $C = 0$.

Damit erhalten wir das bekannte parabolische Gesetz des Anlaufvorganges

$$\frac{x^2}{2} = k t, \\ x = \sqrt{2 k t} = \sqrt{2 k} \cdot \sqrt{t} = A \cdot \sqrt{t}.$$

Wie gut dieses Gesetz die tatsächlichen Verhältnisse wiedergibt, ersieht man aus der Fig. 131. Die ausgezogene Kurve ist theoretisch berechnet, die eingezeichneten Punkte sind gemessen.

Isotherme Ausdehnungsarbeit eines idealen Gases. Wird einem Gas die Gelegenheit gegeben, sich von einem Anfangsvolumen v_1 auf ein Endvolumen v_2 auszudehnen, so leistet es eine Arbeit A , die gegeben ist durch das Integral

$$A = \int_{v_1}^{v_2} p dv.$$

Zur Durchführung der Integration muß man natürlich wissen, wie der Druck p vom Volumen v abhängt, Es sei speziell die iso-

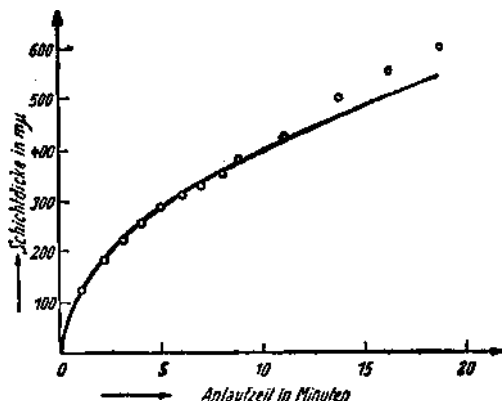


Fig. 131. Parabolisches Zeitgesetz für das Anlaufen von Ag in Joddampf

therme Ausdehnungsarbeit eines idealen Gases berechnet, das der Zustandsgleichung

$$p v = n R T,$$

$$p = \frac{n R T}{v}$$

gehört. Es ist dann

$$\begin{aligned} A &= \int_{v_1}^{v_2} p \, dv = n R T \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} = n R T \ln v \Big|_{v_1}^{v_2} \\ &= n R T (\ln v_2 - \ln v_1) = n R T \ln \frac{v_2}{v_1}. \end{aligned}$$

Trennungsarbeit für zwei Ionen. Ebenso einfach ist auch die Berechnung der Arbeit, die man aufwenden muß, um zwei entgegengesetzte elektrische Ladungen aus einem gewissen Abstände a so weit auseinanderzubringen, daß sie keine Anziehung mehr aufeinander ausüben. Es möge sich hierbei um zwei im Wasser befindliche Ionen handeln, die entgegen ihrer Anziehung durch ein elektrisches Feld voneinander entfernt werden sollen.

Die dabei zu leistende Arbeit ist allgemein gegeben als

$$A = \int K ds,$$

wenn K die Anziehungskraft zwischen den Ladungen und ds das Differential des Weges, auf dem die Kraft wirksam ist, bedeuten.

Nach dem Gesetz von Coulomb ist

$$K = \frac{e_1 \cdot e_2}{\varepsilon \cdot r^2},$$

wenn e_1 und e_2 die Ladungen, r ihren Abstand und ε die Dielektrizitätskonstante des Mediums, in dem sich die Ladungen befinden, bedeuten. A wird damit

$$A = \int_a^{\infty} \frac{e_1 e_2}{\varepsilon r^2} dr = \frac{e_1 e_2}{\varepsilon} \int_a^{\infty} \frac{dr}{r^2} = \frac{e_1 e_2}{\varepsilon} \int_a^{\infty} r^{-2} dr$$

Die obere Grenze ∞ ist der mathematische Ausdruck dafür, daß die Ionen so weit auseinandergeführt werden sollen, daß sie sich gegenseitig überhaupt nicht mehr anziehen.

Die Integration ergibt dann

$$A = -\frac{e_1 e_2}{\varepsilon} \cdot \frac{1}{r} \Big|_a^{\infty} = \frac{e_1 e_2}{\varepsilon} \cdot \frac{1}{r} \Big|_{\infty}^a = \frac{e_1 e_2}{\varepsilon} \left(\frac{1}{a} - 0 \right) = \frac{e_1 e_2}{\varepsilon} \cdot \frac{1}{a}.$$

Handelt es sich z. B. um zwei einwertige Ionen (Na^+ und Cl^-) mit $e_1 = e_2 = 4,80 \cdot 10^{-10}$ elst. E., die in Wasser ($\varepsilon = 80$ bei Zimmertemperatur) von einem Abstand $2,8 \cdot 10^{-8}$ cm aus getrennt werden sollen, so muß man eine Arbeit von

$$A = \frac{4,80^2 \cdot 10^{-20}}{80 \cdot 2,8 \cdot 10^{-8}} \approx 1,03 \cdot 10^{-18} \text{ Erg}$$

leisten.

Lambert-Beersches Gesetz. Die Kolorimetrie, d. h. die chemische quantitative Analyse einer farbigen Lösung auf Grund der Schwächling, die das Licht beim Durchgang durch eine gewisse Schichtdicke dieser Lösung erleidet, beruht auf einem Gesetz, das sich aus folgenden Überlegungen ergibt.

Läßt man Licht einer bestimmten Wellenlänge und der Intensität I durch eine Lösung der molaren Konzentration c hindurchtreten, so nimmt die Intensität ab um den Betrag dl . Er ist pro-

portional der Konzentration c , der Intensität I (hohe Intensitäten werden also mehr geschwächt als geringe) und der durchstrahlten Schichtdicke dx .

Also

$$(61) \quad dI = -\varepsilon \cdot c \cdot I \cdot dx.$$

ε ist dabei eine Materialkonstante. Man nennt sie den molaren natürlichen Extinktionskoeffizienten. Das Minuszeichen deutet an, daß es sich um eine Intensitätsabnahme handelt.

Aus Gl. (61) folgt

$$\begin{aligned} \frac{dI}{I} &= -\varepsilon \cdot c \cdot dx, \\ \int \frac{dI}{I} &= -\varepsilon \cdot c \cdot \int dx, \\ (62) \quad \ln I &= -\varepsilon \cdot c \cdot x + C. \end{aligned}$$

Beim Eintreten in das absorbierende Medium, also bei einer durchlaufenen Schichtdicke $x = 0$, hat die Intensität des Lichtes den Wert I_0 (Anfangsintensität). Daher ist

$$\ln I_0 = 0 + C.$$

Die so bestimmte Integrationskonstante wird in Gl. (62) eingesetzt und man erhält

$$\begin{aligned} \ln I &= -\varepsilon c x + \ln I_0, \\ \ln I - \ln I_0 &= \ln \frac{I}{I_0} = -\varepsilon c x, \\ \frac{I}{I_0} &= e^{-\varepsilon c x}. \end{aligned}$$

So finden wir das Gesetz von Lambert und Beer:

$$I = I_0 e^{-\varepsilon c x}$$

Dampfdruckkurve des Wassers. Als letztes Beispiel wollen wir die Frage nach der Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes p einer Flüssigkeit behandeln. Dieser steigt bekanntlich monoton und beschleunigt mit wachsender Temperatur. Auch bei diesem Problem muß man von einer Differentialgleichung ausgehen, der Gleichung von Clausius und Clapeyron. Unter gewissen ver-

einfachten Annahmen, wie z. B. der, daß der betreffende Dampf sich wie ein ideales Gas verhält, lautet sie

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{L}{RT^2}.$$

T ist hierbei die absolute Temperatur, R die Gaskonstante und L die molare Verdampfungswärme, die selbst eine Funktion der Temperatur ist. Durch Trennung der Veränderlichen erhält man

$$\frac{dp}{p} = \frac{L}{R} \frac{dT}{T^2}.$$

Hieraus folgt

$$\int \frac{dp}{p} = \ln p = \frac{1}{R} \int \frac{L}{T^2} dT.$$

Die Auswertung des Integrals auf der rechten Seite der Gleichung ist nun in allgemeiner Form nicht möglich, da es keine allgemein gültige, einfache Gleichung für die Temperaturabhängigkeit von L gibt. Wohl läßt sich probeweise irgendeine plausible Annahme hierfür machen, z. B. die einfachste, daß L temperaturunabhängig ist. Diese Annahme ist bestimmt nicht zutreffend, aber man kann den Grad ihrer Berechtigung prüfen, indem man unter dieser Voraussetzung die Integration durchführt und das Ergebnis der Rechnung mit dem Experiment vergleicht.

Wird also L als eine Konstante betrachtet, so ergibt sich

$$\ln p = \frac{L}{R} \int \frac{dT}{T^2} = -\frac{L}{R} \cdot \frac{1}{T} + C.$$

Wir bestimmen die Konstante C so, daß ein Punkt unserer gerechneten Kurve $p = f(T)$ mit dem Experiment sicher übereinstimmt. Wir setzen also fest, daß bei einer Temperatur T_0 ein experimentell ermittelter Druck p_0 herrschen soll, also

$$\ln p_0 = -\frac{L}{R T_0} + C,$$

$$C = \frac{L}{R} \cdot \frac{1}{T_0} + \ln p_0.$$

Damit erhalten wir

$$\ln p = -\frac{L}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{L}{R} \cdot \frac{1}{T_0} + \ln p_0,$$

$$\ln p - \ln p_0 = \ln \frac{p}{p_0} = \frac{L}{R T_0} - \frac{L}{R T},$$

$$\frac{p}{p_0} = e^{\frac{L}{R T_0} - \frac{L}{R T}},$$

$$(63) \quad p = p_0 e^{\frac{L}{R T_0}} \cdot e^{-\frac{L}{R T}}.$$

An diesem Ergebnis erkennt man bereits, daß die bei der Rechnung gemachten Voraussetzungen nicht streng zutreffen. Die

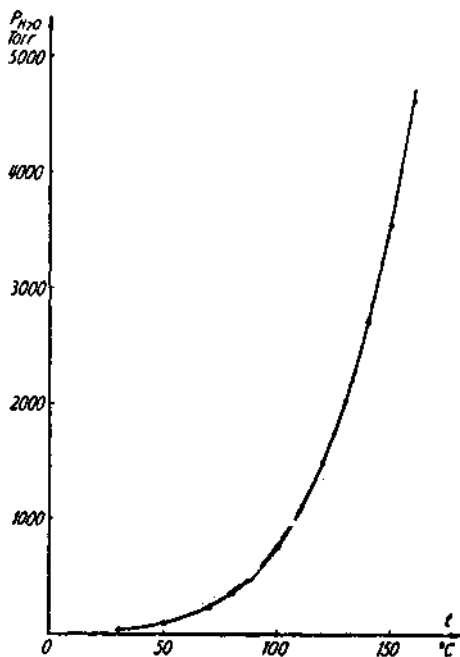


Fig. 132. Dampfdruckkurve des Wassers

erhaltene Funktion $p = f(T)$ hat den Typ $p = A e^{-\frac{B}{T}}$, wobei A und B Konstanten sind. Auf S. 140 hatten wir schon die Funktion

$y = A e^{-\frac{B}{x}}$ kennengelernt und gesehen, daß es sich um eine S-förmige Kurve mit einem Wendepunkt handelt, den die monoton ansteigende experimentelle Dampfdruckkurve nicht aufweist.

Da die Dampfdruckkurve in der Regel nur in einen beschränkten Temperaturgebiet benötigt wird, ist es nicht ausgeschlossen, daß die gerechnete Kurve die experimentellen Werte mit praktisch hinreichender Genauigkeit im benötigten Temperaturbereich wiedergibt. Wie erstaunlich gut sich die theoretische Kurve der experimentell aufgenommenen anschmiegt, sei am Beispiel des Wasserdampfdruckes gezeigt (Fig. 132).

Zur Berechnung dieser theoretischen Kurve sind folgende Werte verwendet worden:

$T_0 = 373^\circ \text{K}$, $p_0 = 760 \text{ Torr}$, $L = 9720 \text{ cal}$ (die Verdampfungswärme beim normalen Siedepunkt) und $R = 1,986 \text{ cal/Grad}$.

Mit diesen Werten geht Gl. (63) über in

$$p = 3,805 \cdot 10^8 e^{-\frac{4,895 \cdot 10^4}{T}} = 3,805 \cdot 10^8 e^{-\frac{4,895 \cdot 10^4}{273 + t}}$$

Die nach dieser Gleichung berechnete Dampfdruckkurve ist in Fig. 132 wiedergegeben. Die eingezeichneten Kreise sind experimentell bestimmte Werte. Die Übereinstimmung von Rechnung und Versuch ist ausgezeichnet.

40. Die Substitutionsmethode

Nicht immer führt das vorgelegte Problem auf ein Grundintegral.

In einem solchen Falle muß man versuchen, durch allgemeine mathematische Methoden, die nichts mit der eigentlichen Integralrechnung zu tun haben, das gegebene Integral so umzuformen, daß es schließlich in ein Grundintegral übergeht.

Mehrere Methoden führen da zum Ziele, aber es gibt keine Regel, nach der man die passende Methode ermittelt. Das ist reine Übungssache. In den folgenden Kapiteln sollen einige dieser Methoden, soweit sie für den Chemiker von Bedeutung sind, besprochen werden.

Als erstes erläutern wir die sogenannte Substitutionsmethode, die an praktischen Beispielen erarbeitet werden soll.

Isotherme Ausdehnungsarbeit eines Clausiusschen Gases. Es soll die isotherme Volumenarbeit eines Gases berechnet werden, welches nicht der idealen Gasgleichung gehorcht.

Es gibt mehrere Gleichungen, die das Verhalten eines realen Gases mehr oder minder gut zu beschreiben vermögen. Eine solche ist z.B. die Gleichung von Clausius.

$$(64) \quad \left[p + \frac{a}{T(V-c)^2} \right] (V-b) = R T.$$

a , b und c sind hierbei Konstanten. Aus Gl. (64) ergibt sich

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T(V-c)^2}$$

und die isotherme Gasarbeit eines Mols folgt hieraus zu

$$(65) \quad A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V-b} dV - \int_{V_1}^{V_2} \frac{a}{T(V-c)^2} dV.$$

Man sieht sofort, daß es sich nicht um Grundintegrale handelt, daß aber die Form nicht allzusehr von der eines Grundintegrals abweicht. Setzt man

$$V-b = x \quad \text{und} \quad V-c = y,$$

so ist

$$d(V-b) = dV = dx \quad \text{und} \quad d(V-c) = dV = dy.$$

Nun ist die Verwandlung der obigen Integrale in zwei Grundintegrale leicht. Diese heißen

$$A = \int_{V_1-b}^{V_2-b} \frac{RT}{x} dx - \int_{V_1-c}^{V_2-c} \frac{a}{T y^2} dy.$$

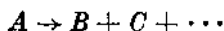
Man erkennt leicht, daß die Grenzen der neuen Integrale gegenüber denen der Integrale in Gl. (65) geändert sind, denn die Integrationsveränderliche x hat z.B. den Wert $x_1 = V_1 - b$, wenn $V = V_1$ ist, und erhält für $V = V_2$ den Wert $x_2 = V_2 - b$.

Die beiden durch Substitution (daher Substitutionsmethode) erhaltenen Grundintegrale lassen sich nun sofort integrieren und ergeben

$$A = R T \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} + \frac{a}{T} \left[\frac{1}{V_2 - c} - \frac{1}{V_1 - c} \right].$$

Der Zerfall von N_2O an Goldflächen. Ein weiteres Beispiel für die Integration nach der Substitutionsmethode ist die vollständig verlaufende unimolekulare Reaktion oder die Reaktion erster Ordnung.

Die unimolekulare Reaktion ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Stoff A sich umsetzt (zerfällt) zu neuen Stoffen B , C usw., also nach der chemischen Gleichung



reagiert.

Dem Prozeß liegt folgende Differentialgleichung zugrunde:

$$(66) \quad \dot{x} \equiv \frac{dx}{dt} = k(a - x).$$

Dabei bedeuten: a die Anfangsmenge und x die bis zur Zeit t umgesetzte (zerfallene) Menge des Stoffes A , k ist eine Konstante. Die Gl. (66) sagt dann aus, daß die Reaktionsgeschwindigkeit, die hier als die in der Zeiteinheit umgesetzte Menge des Stoffes A definiert ist, direkt proportional der in jedem Augenblick noch vorhandenen Menge der zerfallenden Substanz ist.

Die bis zu einer beliebigen Zeit t umgesetzte Menge x erhält man durch Integration.

$$\frac{dx}{a - x} = k dt,$$

$$\int \frac{dx}{a - x} = \int k dt + C = kt + C.$$

Setzt man

$$a - x = z,$$

dann ist

$$d(a - x) = -dx = dz$$

und damit

$$(67) \quad kt + C = - \int \frac{dz}{z} = - \ln z = - \ln(a - x).$$

Die Integrationskonstante C ergibt sich durch die Überlegung, daß zu Beginn der Beobachtung noch nichts umgesetzt gewesen ist,

also mathematisch ausgedrückt, ist für

$$t = 0 \quad \text{auch} \quad x = 0.$$

Daraus folgt

$$k \cdot 0 + C = -\ln(a - 0),$$

$$C = -\ln a.$$

Nach Einsetzen dieses Wertes für die Integrationskonstante in Gl. (67) ergibt sich

$$(68) \quad kt = \ln a - \ln(a - x) = \ln \frac{a}{a - x}.$$

Durch Übergang zur Exponentialfunktion ergibt sich

$$e^{kt} = \frac{a}{a - x},$$

$$(a - x) e^{kt} = a,$$

$$a - x = a e^{-kt},$$

$$x = a(1 - e^{-kt}),$$

ein Gleichungstypus, der uns bereits auf S. 132 begegnet ist.

Aufgelöst nach k ergibt die Gl. (68)

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x}.$$

Diese neue Beziehung sagt aus, daß bei jeder Reaktion erster Ordnung der rechts vom Gleichheitszeichen stehende Ausdruck für jeden beliebigen Zeitpunkt denselben Wert ergeben muß. Dies ist direkt ein Kriterium dafür, ob eine Reaktion nach der ersten Ordnung verläuft.

Ein Beispiel hierfür! Hinscheiwood und Prichard untersuchten den Zerfall von Stickstoffoxydul an 900° C heißen Goldflächen und fanden Werte, die der nachstehenden Tabelle 15 entnommen werden können.

Diese Reaktion ist von erster Ordnung, denn innerhalb der Versuchsfehler sind die Zahlenwerte der letzten Spalte als konstant anzusehen.

Tabelle 15

Zeit in Minuten t	% zersetzt x	$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{100}{100-x}$
	16,5	0,0121
30	32	0,0129
53	50	0,0131
65	57	0,0130
80	65	0,0131
100	73	0,0131
120	78	0,0126

Elektrolyse mit gleichgerichtetem Wechselstrom. Die Substitution kann auch ganz anders als in den beiden besprochenen Fällen sein.

Auf S. 225 hatten wir gesehen, daß nach Faraday die bei einer Elektrolyse abgeschiedene Substanzmenge Δm durch die Gleichung gegeben ist:

$$\Delta m = A \int_{t_1}^{t_2} i \, dt.$$

Es sei der für die Elektrolyse zur Verfügung stehende Gleichstrom durch Gleichrichtung von sinusförmigem Wechselstrom entstanden. Er habe den in Fig. 133 dargestellten Verlauf.

Jeder Bogen ist ein Teil einer Sinuskurve mit der Gleichung

$$i = i_0 \sin \omega t = i_0 \sin \frac{2\pi}{\tau} t.$$

Nun sei gefragt nach der in einer Zeit $t = n \cdot \frac{\tau}{2}$, also einem Vielfachen der halben Periode des ursprünglichen Wechselstroms, ab-

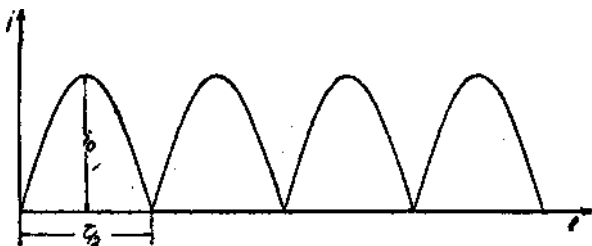


Fig. 133. Kommutierter Sinusstrom

geschiedenen Substanzmenge. Es ist dann

$$\Delta m = n \tilde{A} \int_0^{\frac{\tau}{2}} i_0 \cdot \sin \frac{2\pi}{\tau} t \cdot dt,$$

wie man leicht erkennt, nicht durch ein Grundintegral gegeben. Die Substitution

$$\frac{2\pi}{\tau} t = z, \\ d\left(\frac{2\pi}{\tau} t\right) = \frac{2\pi}{\tau} dt = dz, \quad dt = \frac{\tau}{2\pi} dz$$

führt aber sofort auf ein bekanntes Grundintegral.

$$\Delta m = n \tilde{A} i_0 \int_0^{\pi} \sin z \cdot \frac{\tau}{2\pi} \cdot dz = \frac{n \tilde{A} i_0 \tau}{2\pi} \int_0^{\pi} \sin z \, dz.$$

Die geänderten Grenzen ergeben sich aus der leichten Überlegung, daß für

$$t = 0, \quad \text{auch} \quad z = 0$$

ist und für

$$t = \frac{\tau}{2}, \quad z = \frac{2\pi}{\tau} \cdot \frac{\tau}{2} = \pi.$$

Durch Integration des Grundintegrals erhalten wir

$$\begin{aligned} \Delta m &= -\frac{n \tilde{A} i_0 \tau}{2\pi} \cos z \Big|_0^{\pi} = \frac{n \tilde{A} i_0 \tau}{2\pi} \cos z \Big|_{\pi}^0 = \frac{n \tilde{A} i_0 \tau}{2\pi} (\cos 0 - \cos \pi) \\ &= \frac{n \tilde{A} i_0 \tau}{2\pi} (1 + 1) = \frac{n \tilde{A} i_0 \tau}{\pi}. \end{aligned}$$

Aus der Theorie des Paramagnetismus. Ein weiteres Beispiel für eine oft vorkommende Substitution sei der Theorie der paramagnetischen Suszeptibilität entnommen.

Bei dieser Theorie geht es kurz gesagt um folgendes. Die Moleküle einer paramagnetischen Substanz, etwa NO_2 - oder O_2 -Moleküle (die magnetischen Eigenschaften des Sauerstoffs werden neuerdings zu analytischen Zwecken ausgenutzt) werden aufgefaßt als kleine permanente magnetische Dipole von der Stärke m , die ohne äußeres magnetisches Feld wirt durcheinanderliegen und daher ihren Magnetismus nach außen hin nicht zeigen. Bringt man das Gas aber in ein magnetisches Feld $\mathfrak{H}$, so sind die Dipole bestrebt, sich im Felde in Richtung der Kraftlinien einzustellen, werden

jedoch durch die Temperaturbewegung daran gehindert. Die Ausrichtung ist nun um so besser, je höher die Feldstärke einerseits und je tiefer die Temperatur andererseits ist. Die Ermittlung der quantitativen Abhängigkeit des resultierenden magnetischen Momentes eines Mols (Zahl der Dipole im Mol = N) des untersuchten Gases von den beiden genannten Größen ist Gegenstand der Theorie, die von Langevin stammt.

In dieser Theorie muß unter anderem eine Größe C berechnet werden, die gegeben ist als

$$C = \frac{N}{\int_0^\pi e^{\frac{Nm\mathfrak{H} \cos \vartheta}{RT}} \sin \vartheta d\vartheta},$$

wobei ϑ eine Winkelvariable ist.

Das Integral sieht zunächst recht schwierig aus, geht aber in ein Grundintegral über durch die Substitution

$$\begin{aligned} \frac{Nm\mathfrak{H}}{RT} \cos \vartheta &= x, \\ -\frac{Nm\mathfrak{H}}{RT} \sin \vartheta d\vartheta &= dx, \\ \sin \vartheta d\vartheta &= -\frac{RT}{Nm\mathfrak{H}} dx. \end{aligned}$$

Mit dieser Substitution und unter Berücksichtigung der neuen Grenzen (für $\vartheta = 0$ ist $x = \frac{Nm\mathfrak{H}}{RT}$ und für $\vartheta = \pi$ ist $x = -\frac{Nm\mathfrak{H}}{RT}$) erhalten wir das Grundintegral

$$\begin{aligned} \int_0^\pi e^{\frac{Nm\mathfrak{H} \cos \vartheta}{RT}} \sin \vartheta d\vartheta &= - \int_{\frac{Nm\mathfrak{H}}{RT}}^{-\frac{Nm\mathfrak{H}}{RT}} e^x \cdot \frac{RT}{Nm\mathfrak{H}} dx = \frac{RT}{Nm\mathfrak{H}} \int_{-\frac{Nm\mathfrak{H}}{RT}}^{+\frac{Nm\mathfrak{H}}{RT}} e^x dx \\ &= \frac{RT}{Nm\mathfrak{H}} \left[e^x \right]_{-\frac{Nm\mathfrak{H}}{RT}}^{+\frac{Nm\mathfrak{H}}{RT}} = \frac{RT}{Nm\mathfrak{H}} \left(e^{\frac{Nm\mathfrak{H}}{RT}} - e^{-\frac{Nm\mathfrak{H}}{RT}} \right) \\ &= \frac{2RT}{Nm\mathfrak{H}} \left(\frac{e^{\frac{Nm\mathfrak{H}}{RT}} - e^{-\frac{Nm\mathfrak{H}}{RT}}}{2} \right) = \frac{2RT}{Nm\mathfrak{H}} \operatorname{Sh} \left(\frac{Nm\mathfrak{H}}{RT} \right) \end{aligned}$$

Man kann natürlich mit Recht die Frage stellen, wie man dazu kommt, gerade diese oder jene Substitution zu wählen. Eine allgemeine Regel gibt es hierfür nicht. Die passende Substitution zu finden, ist Übungssache. Jedoch läßt sich zum Trost sagen, daß die für den Chemiker in Frage kommenden Substitutionen in der Regel sehr leicht zu finden sind.

Beim letzten Beispiel fand man die Substitution eigentlich in zwei Stufen. Zunächst sieht man (und man gewöhne es sich an, es sofort zu sehen!), daß

$$\sin \vartheta \, d\vartheta = -d \cos \vartheta$$

ist. Man hat daher

$$\int e^{\frac{Nm}{RT} \cos \vartheta} \sin \vartheta \, d\vartheta = \int e^{A \cos \vartheta} \sin \vartheta \, d\vartheta = - \int e^{A \cos \vartheta} d \cos \vartheta,$$

also schon fast ein Grundintegral von der Form $\int e^z dz$, wenn man $\cos \vartheta$ mit z bezeichnet. Störend ist nur der konstante Faktor im Exponenten der e-Funktion. Da aber

$$dx = \frac{1}{A} \cdot d(Ax)$$

ist (und auch das gewöhne man sich an, sofort zu sehen!), ist

$$\begin{aligned} \int e^{A \cos \vartheta} d \cos \vartheta &= \int e^{A \cos \vartheta} \cdot \frac{1}{A} \cdot d(A \cos \vartheta) \\ &= \frac{1}{A} \int e^{A \cos \vartheta} d(A \cos \vartheta). \end{aligned}$$

Die zweckmäßigste Substitution ist demnach

$$x = A \cos \vartheta = \frac{Nm}{RT} \cos \vartheta.$$

Mit den oben aufgezählten und durchgerechneten Beispielen sind natürlich nicht alle möglichen Fälle erschöpft. Es gibt zahlreiche weitere, den Chemiker allerdings weniger interessierende Substitutionsmöglichkeiten. Übungsbeispiele für die seltener vorkommenden Substitutionen findet der Leser in der Aufgabensammlung am Schluß des Buches.

41. Partielle Integration

Begriff und Durchführung der partiellen Integration

Nicht immer führt die Substitutionsmethode zur Berechnung eines Integrals. Eine weitere Integrationsmethode ist die sogenannte teilweise oder partielle Integration.

Es handelt sich hierbei im Grunde um die Umkehrung der Differentiationsregel für das Produkt zweier Funktionen (S. 125), welche die Form

$$\frac{d(uv)}{dx} = u \frac{dv}{dx} + v \frac{du}{dx}$$

hatte, oder als Gleichung zwischen Differentialen geschrieben,

$$d(uv) = u dv + v du.$$

Durch Umstellung: $u dv = d(uv) - v du$, aus

$$\int u dv = \int d(uv) - \int v du$$

$$\boxed{\int u dv = uv - \int v du.}$$

Nach der Methode der partiellen Integration wird das vorgelegte Integral $\int u dv$ nicht sofort vollständig integriert, sondern in einen integrierten Bestandteil uv und ein neues Integral $-\int v du$ aufgespalten. Es sieht zunächst in der abstrakten Formulierung so aus, als wäre damit nichts gewonnen. Aber es gibt zahlreiche Fälle, bei denen $\int v du$ entweder ein Grundintegral ist oder zumindest leichter zu integrieren ist als das Ausgangsintegral $\int u dv$.

Zwei abstrakte Beispiele sollen das zunächst erläutern.

Es sei auszurechnen

$$\int \ln x dx.$$

Hier entspricht $\ln x$ dem u und dx dem dv . Also ist $x=v$ und das Integral läßt sich wie folgt auflösen:

$$\begin{aligned} \int \ln x dx &= \ln x \cdot x - \int x \cdot \frac{d \ln x}{dx} = x \ln x - \int x \cdot \frac{1}{x} dx \\ &= x \ln x - \int dx = x \ln x - x + C \end{aligned}$$

Das zweite Beispiel

$$\int x e^x dx$$

erscheint etwas schwieriger wegen des Auftretens zweier Funktionen vor dem Differential dx . Aus naheliegenden Gründen fassen wir aber e^x und dx gemeinsam als Differential einer Funktion v auf, denn es ist ja

$$e^x dx = d e^x.$$

Hiermit wird

$$\int \underbrace{x}_{u} \underbrace{e^x dx}_{dv} = \int \underbrace{x}_{u} \underbrace{d e^x}_{dv} = \underbrace{x}_{uv} e^x - \int \underbrace{e^x}_{v} \underbrace{dx}_{du} = x e^x - e^x + C$$

Natürlich sind wir beim Integral $\int x e^x dx$ nicht von vornherein gezwungen so vorzugehen, wie wir es getan haben; wir können auch e^x mit u bezeichnen und $x dx$ mit dv , denn $x dx$ ist dasselbe wie $d\left(\frac{x^2}{2}\right)$. Wir könnten die Lösung des Integrals also auch nach folgendem Schema versuchen,

$$\begin{aligned} \int x e^x dx &= \int \underbrace{e^x}_{u} \cdot \underbrace{x dx}_{dv} = \int e^x \cdot d\left(\frac{x^2}{2}\right) = e^x \frac{x^2}{2} - \int \frac{x^2}{2} e^x dx \\ &= e^x \frac{x^2}{2} - \frac{1}{2} \int x^2 e^x dx, \end{aligned}$$

und nun erkennt man sofort, daß wir jetzt durch die partielle Integration das Problem nicht vereinfacht, sondern noch schwieriger gemacht haben. Das neue Integral enthält x bereits in der zweiten Potenz, während das Ausgangsintegral es nur in der ersten enthielt. Es gibt keine Regel, nach der man bei der partiellen Integration die zweckmäßigste Aufteilung des Integranden finden könnte. Das ist Übungssache und kann nur durch praktisches Rechnen erlernt werden.

Anwendungsbeispiele

Die mittlere Geschwindigkeit von Gasmolekeln. Zunächst ein Beispiel aus der kinetischen Gastheorie. Auf S. 152 hatten wir bereits gesehen, daß nach dieser Theorie die Molekeln eines Gases sich in einer dauernden ungeordneten Bewegung befinden. Sämtliche Ge-

geschwindigkeiten (von 0 bis ∞) sind vertreten, und zwar verteilen sie sich auf die einzelnen Molekeln nach der Verteilungsfunktion $f = f(v)$. Es gibt nur wenige langsame Molekeln, auch die sehr raschen sind sehr selten; die mittleren Geschwindigkeiten sind wesentlich häufiger vertreten und eine bestimmte Geschwindigkeit, wir nannten sie v_m , ist am häufigsten vorzufinden. Wir berechneten sie auf S. 156 zu $v_m = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$.

Wir wollen uns nun die Frage nach der mittleren Geschwindigkeit $\bar{v}$ (gemittelte Größen pflegt man zu überstreichen) vorlegen.

Man sieht sofort ein, daß die mittlere Geschwindigkeit nicht mit v_m übereinstimmen kann. Das wäre nur dann der Fall, wenn die Kurve $f = f(v)$ symmetrisch wäre. $\bar{v}$ muß sich vielmehr etwas größer als v_m ergeben.

Was versteht man unter der mittleren Geschwindigkeit? Sie wird definiert durch folgendes bestimmte Integral:

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v \cdot f \cdot dv.$$

Nach S. 152 ist

$$f = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{e^{-\frac{Mv^2}{2RT}} \cdot v^2}{\left(\frac{2RT}{M}\right)^{\frac{3}{2}}}.$$

Damit wird

$$\bar{v} = \frac{4}{\sqrt{\pi} \left(\frac{2RT}{M}\right)^{\frac{3}{2}}} \int_0^{\infty} v \cdot e^{-\frac{Mv^2}{2RT}} v^2 dv.$$

Zur Abkürzung bezeichnen wir $\frac{M}{2RT}$ mit dem Buchstaben A und erhalten

$$\bar{v} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} A^{\frac{1}{2}} \int_0^{\infty} e^{-Av^2} v^3 dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}} A^{\frac{1}{2}} I,$$

wenn wir das Integral kurz I nennen.

Die Berechnung des Integrals geschieht nun leicht nach der Methode der partiellen Integration. Wir spalten zunächst v^3 wieder in v^2 und v auf, also

$$I = \int_0^{\infty} e^{-Av^2} v^3 dv = \int_0^{\infty} e^{-Av^2} \cdot v^2 \cdot v dv,$$

denn $v dv$ erkennen wir sofort als $d\left(\frac{v^2}{2}\right) = \frac{1}{2} d(v^2)$

Damit nimmt das Integral folgende Form an:

$$I = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} e^{-Av^2} v^2 d(v^2).$$

Nun erweitern wir mit A^2

$$I = \frac{1}{2A^2} \int_0^{\infty} A^2 e^{-Av^2} v^2 d(v^2)$$

und unter Aufspaltung von A^2 in $A \cdot A$ schreiben wir das Integral in der Form

$$I = \frac{1}{2A^2} \int_0^{\infty} e^{-Av^2} \cdot A v^2 \cdot d(A v^2).$$

Setzen wir nun für $A v^2$ den Buchstaben x , so ergibt sich

$$I = \frac{1}{2A^2} \int_0^{\infty} e^{-x} x dx.$$

Eine Änderung der Grenzen ist hierbei nicht erforderlich, da für $v = 0$ auch $x = A v^2$ zu Null wird und für $v = \infty$ auch $x = A v^2$ den Wert ∞ annimmt.

Das so vorbereitete Integral läßt sich nach der Methode der partiellen Integration leicht integrieren:

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} e^{-x} x dx &= \int_0^{\infty} x \underbrace{e^{-x}}_{dv} dx = \int_0^{\infty} x \cdot d(-e^{-x}) = -x e^{-x} \Big|_0^{\infty} + \int_0^{\infty} e^{-x} dx \\ &= -x e^{-x} \Big|_0^{\infty} - e^{-x} \Big|_0^{\infty} = -0 + 0 - 0 + 1 = 1. \end{aligned}$$

Damit wird

$$I = \frac{1}{2A^2} \cdot 1 = \frac{1}{2A^2}$$

und die mittlere Geschwindigkeit ergibt sich zu

$$\bar{v} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} A^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{2A^2} = \frac{2}{\sqrt{\pi} \cdot \sqrt{A}} = \frac{2}{\sqrt{\pi} \sqrt{\frac{M}{2RT}}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

Nach Einsetzen des Wertes v_m für $\sqrt{\frac{2RT}{M}}$ folgt

$$\bar{v} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot v_m = 1,13 v_m.$$

Das mittlere, magnetische Moment eines paramagnetischen Stoffes. In ganz entsprechender Weise wird auch ein Integral berechnet, das der auf S. 253 erwähnten Langevin-Theorie des Paramagnetismus entnommen ist. Nach dieser Theorie ist das magnetische Moment eines Mols $\bar{\sigma}$ durch Berechnung nachstehenden Integrals

$$\bar{\sigma} = \frac{N^2 m^2 \mathfrak{S}}{2RT \mathfrak{S} \sin \left(\frac{Nm \mathfrak{S}}{RT} \right)} \int_0^{\frac{Nm \mathfrak{S}}{RT} \cos \vartheta} \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta$$

gegeben.

Setzt man zur Abkürzung für $\frac{Nm \mathfrak{S}}{RT}$ den Buchstaben a und berücksichtigt, daß $\sin \vartheta d\vartheta = d(-\cos \vartheta) = -d \cos \vartheta$ ist, so erhält man, ähnlich wie im vorhergehenden Beispiel,

$$\begin{aligned} \bar{\sigma} &= -\frac{Nm a}{2 \mathfrak{S} \sin a} \cdot \frac{1}{a^2} \int_{+a}^{-a} e^{a \cos \vartheta} \cdot a \cos \vartheta \cdot d(a \cos \vartheta) \\ &= \frac{Nm}{2a \mathfrak{S} \sin a} \int_{-a}^{+a} e^x x dx. \end{aligned}$$

Eine Änderung der Integralgrenzen erweist sich bei Änderung der Integrationsvariablen als notwendig, weil für

$$\vartheta = 0, \quad \cos \vartheta = 1 \quad \text{und} \quad a \cos \vartheta = a,$$

sowie für

$$\vartheta = \pi, \quad \cos \vartheta = -1 \quad \text{und} \quad a \cos \vartheta = -a$$

wird.

Die Lösung des Integrals $\int e^x x dx$ ist uns aber schon von S. 257 bekannt. Wir übernehmen das Resultat und erhalten

$$\begin{aligned}\bar{\sigma} &= \frac{Nm}{2a \operatorname{Sin} a} (x e^x - e^x) \Big|_{-a}^{+a} = \frac{Nm}{2a \operatorname{Sin} a} [a e^a - e^a + a e^{-a} - \\ &= \frac{Nm}{2a \operatorname{Sin} a} [a (e^a + e^{-a}) - (e^a - e^{-a})] \\ &= \frac{Nm}{a \operatorname{Sin} a} \left[a \left(\frac{e^a + e^{-a}}{2} \right) - \left(\frac{e^a - e^{-a}}{2} \right) \right] \\ &= \frac{Nm}{a \operatorname{Sin} a} [a \operatorname{Cos} a - \operatorname{Sin} a] = Nm \left[\operatorname{Ctg} a - \frac{1}{a} \right], \\ \bar{\sigma} &= Nm \left[\operatorname{Ctg} \left(\frac{Nm \Phi}{RT} \right) - \frac{RT}{Nm \Phi} \right]\end{aligned}$$

Das Ergebnis der Integration liefert uns also die Langevin-Funktion, die wir bereits S. 157 behandelt, haben.

Effektive Stromstärke eines Sinusstromes. Eine weitere Anwendung der partiellen Integration ergibt sich aus folgender Fragestellung heraus.

Welche Größe zeigt ein Wechselstrom-Amperemeter an? Ist die angezeigte Stromstärke etwa die Amplitude i_0 oder irgendeine andere Größe?

Die Wechselstrom-Amperemeter sind so geeicht, daß sie den sogenannten Effektivwert der Stromstärke anzeigen. Diese effektive Stromstärke ist bekanntlich definiert als diejenige gedachte Gleichstromstärke, die, durch denselben Widerstand wie der zu untersuchende Wechselstrom fließend, in derselben Zeit (etwa der Periode τ des Wechselstromes) die gleiche elektrische Arbeit leistet.

Mathematisch läßt sich dieser Satz durch die Gleichung ausdrücken:

$$\underbrace{i_{\text{eff}}^2 R \tau}_{\text{Arbeit des Gleichstroms in der Zeit } \tau} = \underbrace{\int_0^{\tau} R i^2 dt}_{\text{Arbeit des Wechselstroms in der Zeit } \tau},$$

Hieraus folgt für den Effektivstrom

$$i_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} i^2 dt}.$$

Handelt es sich um einen sinusförmigen Wechselstrom $i = i_0 \sin\left(\frac{2\pi}{\tau} t\right)$, so erhält man

$$i_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} i_0^2 \sin^2\left(\frac{2\pi}{\tau} t\right) dt} = i_0 \sqrt{\frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} \sin^2\left(\frac{2\pi}{\tau} t\right) dt}.$$

Nach der Substitutionsmethode führen wir eine neue Integrationsveränderliche ein, nämlich

$$x = \frac{2\pi}{\tau} t, \quad dx = \frac{2\pi}{\tau} dt,$$

ändern sinngemäß die Integrationsgrenzen und erhalten

$$i_{\text{eff}} = i_0 \sqrt{\frac{1}{\tau} \cdot \frac{\tau}{2\pi} \int_0^{2\pi} \sin^2 x dx} = i_0 \sqrt{\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \sin^2 x dx}.$$

Wir haben also unser Problem zurückgeführt auf die Auflösung des Integrals

$$\int \sin^2 x dx.$$

Dieses läßt sich nun nach der Methode der partiellen Integration weiterbehandeln, denn es ist

$$\begin{aligned} \int \sin^2 x dx &= \int \sin x \cdot \sin x dx = \int \sin x \cdot d(-\cos x) \\ &= -\sin x \cos x + \int \cos^2 x dx. \end{aligned}$$

Es scheint zunächst durch diese Rechnung nichts gewonnen zu sein, denn wir haben $\int \sin^2 x dx$ auf das gleich schwierige $\int \cos^2 x dx$ zurückgeführt. Erinnern wir uns aber der einfachen trigonometrischen Formel

$$\sin^2 x + \cos^2 x = 1, \quad \cos^2 x = 1 - \sin^2 x,$$

$$\begin{aligned} \int \sin^2 x dx &= -\sin x \cos x + \int (1 - \sin^2 x) dx \\ \text{so erha} \quad &= -\sin x \cos x + \int dx - \int \sin^2 x dx \\ \int \sin^2 x dx &= -\sin x \cos x + x - \int \sin^2 x dx. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 2 \int \sin^2 x dx &= -\sin x \cos x + x \\ \text{Wir bringen } &\int \sin^2 x dx = -\frac{\sin x \cos x}{2} + \frac{x}{2}. \end{aligned} \quad \text{ite und erhalten}$$

Mit diesem Resultat läßt sich nun leicht die effektive Stromstärke berechnen. Ihr Wert ist:

$$\begin{aligned}
 i_{\text{eff}} &= i_0 \sqrt{\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \sin^2 x \, dx} = i_0 \sqrt{\frac{1}{2\pi} \left(-\frac{\sin x \cos x}{2} + \frac{x}{2} \right) \Big|_0^{2\pi}} \\
 &= i_0 \sqrt{\frac{1}{2\pi} (-0 + \pi + 0 - 0)} = i_0 \sqrt{\frac{\pi}{2\pi}} = \frac{i_0}{\sqrt{2}}, \\
 i_{\text{eff}} &= 0,707 \, i_0.
 \end{aligned}$$

Zerfall von N_2O am Platinkontakt. Als letztes Beispiel für die Anwendung der vielseitig verwendbaren Methode der partiellen Integration wollen wir die von Hinscheiwood und Prichard untersuchte katalytische Zersetzung von N_2O am Platinkontakt wählen.

Bei dieser Reaktion, die durch den beim Zerfall gebildeten Sauerstoff gehemmt wird, gilt für die Reaktionsgeschwindigkeit, die als zeitliche Änderung der N_2O -Menge definiert wird, die Gleichung

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = \frac{k(a-x)}{1+bx}.$$

k und b sind hierbei Konstanten, x die in der Zeit t zerfallene N_2O -Menge und a dessen Anfangsmenge. Um den zeitlichen Zerfall des N_2O zu studieren, integrieren wir die Differentialgleichung und erhalten

$$k t = \int \frac{1+bx}{a-x} dx + C.$$

Das Integral spalten wir wie folgt auf:

$$\int \frac{1+bx}{a-x} dx = \int \frac{dx}{a-x} + b \int \frac{x \, dx}{a-x}.$$

Unter Verwendung der Substitutionsmethode ergibt das erste Teilintegral

$$\int \frac{dx}{a-x} = - \int \frac{d(a-x)}{a-x} = - \ln(a-x).$$

Das zweite Teilintegral integrieren wir unter Benutzung dieses Ergebnisses partiell.

$$\begin{aligned}\int \frac{x dx}{a-x} &= \int_u x \cdot \frac{dx}{a-x} = \int_u x \cdot d \underbrace{\left[-\ln(a-x) \right]}_{dv} \\ &= -x \ln(a-x) + \int \ln(a-x) dx \\ &= -x \ln(a-x) - \int \ln(a-x) \cdot d(a-x) \\ &= -x \ln(a-x) - \int \ln z dz.\end{aligned}$$

Nach S. 256 ist $\int \ln z dz = z \ln z - z$, somit, wenn wir statt z wieder $a-x$ schreiben,

$$\begin{aligned}\int \frac{x dx}{a-x} &= -x \ln(a-x) - (a-x) \ln(a-x) + (a-x) \\ &= -x \ln(a-x) - a \ln(a-x) + x \ln(a-x) + (a-x) \\ &= -a \ln(a-x) + (a-x).\end{aligned}$$

Hiermit erhält man

$$k t = -\ln_x(a-x) - a b \cdot \ln(a-x) + b(a-x) + C$$

Unter Berücksichtigung, daß zur Zeit $t = 0$ auch die zerfallene N_2O -Menge $x = 0$ ist, ergibt sich C zu

$$C = \ln a + a b \cdot \ln a - a b$$

und damit

$$\begin{aligned}k t &= \ln a - \ln(a-x) + a b [\ln a - \ln(a-x)] + a b - b x - a b \\ &= \ln \frac{a}{a-x} + a b \cdot \ln \frac{a}{a-x} - b x \\ &= (1 + a b) \cdot \ln \frac{a}{a-x} - b x.\end{aligned}$$

Für jeden beliebigen Zeitpunkt muß daher bei dem N_2O -Zerfall am Platinkontakt folgende Größe stets denselben Wert haben:

$$k = \frac{1 + a b}{t} \cdot \ln \frac{a}{a-x} - \frac{b x}{t}$$

Wie gut die Rechnung den tatsächlichen Verlauf der Reaktion erfaßt, zeigt nachstehende für 741° C geltende Tabelle. Die Konstanten haben hierbei die Werte $a = 95$ und $b = 0,0295$.

Tabelle 16

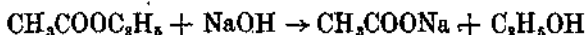
x	t	k
10	315	0,000402
20	750	0,000406
30	1400	0,000394
40	2250	0,000398
50	3450	0,000393
60	5150	0,000391

42. Integration durch Partialbruchzerlegung

Problemstellung und Methodik

Ein sehr wichtiges Problem der chemischen Kinetik führt uns auf eine weitere Integrationsmethode. Es ist die Frage nach dem zeitlichen Ablauf einer vollständig verlaufenden bimolekularen Reaktion. Ein klassisches Beispiel hierfür ist die Esterverseifung.

Die Verseifung von Äthylacetat durch Natronlauge



wird, wie in der physikalischen Chemie allgemein gezeigt wird, durch die Differentialgleichung beschrieben:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = \frac{k}{v} (a-x)(b-x)$$

Hierbei bedeuten die einzelnen Buchstaben:

x = verseifte Estermenge oder verbrauchte Laugenmenge

v = das Reaktionsvolumen

a = Anfangsmenge des Esters

b = Anfangsmenge der Lauge

k = eine Konstante.

Durch Trennung der Variablen und Integration ergibt sich

$$(69) \quad \frac{k}{v} t = \int \frac{dx}{(a-x)(b-x)}$$

Die Integration des rechts vom Gleichheitszeichen stehenden Ausdrucks ist nicht mit den uns bis jetzt bekannten Methoden durchführbar. Sie gelingt jedoch nach der Methode der Integration durch Partialbruchzerlegung.

Diese Methode beruht auf der Umkehrung einer in der Elementarmathematik oft geübten Aufgabe, zwei oder mehrere Brüche auf einen Hauptnenner zu bringen.

Wir erläutern die Methode am besten zunächst an einem einfachen Zahlenbeispiel.

Es sei zu integrieren

$$\int \frac{4x^2 - 15x + 19}{(x-1)(x-2)(x-3)} dx.$$

Der Integrand ist eine sogenannte gebrochene rationale Funktion, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die höchste Potenz von x im Zähler niedriger als diejenige im Nenner (nach Ausmultiplizieren der Klammerausdrücke) ist. Er läßt sich als Summe von drei Brüchen darstellen wie folgt:

$$(70) \quad \frac{4x^2 - 15x + 19}{(x-1)(x-2)(x-3)} \equiv \frac{A}{x-1} + \frac{B}{x-2} + \frac{C}{x-3}.$$

Die Gl. (70) besagt, daß sich drei Zahlen A , B und C so finden lassen, daß sie für jeden Wert von x identisch erfüllt ist.

Wir bringen die drei Brüche der rechten Seite dieser Identität auf gleichen Nenner und erhalten, wenn wir den Nenner auf beiden Seiten fortlassen,

$$\begin{aligned} 4x^2 - 15x + 19 \\ \equiv A \underset{\text{I}}{(x-2)(x-3)} + B \underset{\text{II}}{(x-1)(x-3)} + C \underset{\text{III}}{(x-1)(x-2)}. \end{aligned}$$

Da die Gleichung für jeden Wert von x erfüllt sein muß, gilt sie auch für $x = 1$. Setzen wir diesen Wert ein, dann fallen die Glieder II und III wegen der in ihnen vorkommenden Klammern $(x-1)$ fort. (Aus diesem Grunde wählen wir gerade $x = 1$!) Es ergibt sich

$$\begin{aligned} 4 \cdot 1 - 15 \cdot 1 + 19 &= A(1-2)(1-3) \\ 8 &= 2A \\ A &= 4. \end{aligned}$$

Aus der gleichen Überlegung heraus setzen wir jetzt $x = 2$ und dann $x = 3$. Wir erhalten

$$\begin{aligned} 4 \cdot 2^2 - 15 \cdot 2 + 19 &= B(2-1)(2-3) \\ 5 &= -B \\ B &= -5 \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} 4 \cdot 3^2 - 15 \cdot 3 + 19 &= C(3-1)(3-2) \\ 10 &= 2C \\ C &= 5. \end{aligned}$$

Durch diese Rechnung haben wir die drei gesuchten Werte A , B und C gefunden und können den Integranden in die drei folgenden Brüche zerlegen:

$$\frac{4x^2 - 15x + 19}{(x-1)(x-2)(x-3)} = \frac{4}{x-1} - \frac{5}{x-2} + \frac{5}{x-3}.$$

Damit geht das gesuchte Integral in eine Summe von drei Teilintegralen über. Die Teilintegrale können sofort nach der Substitutionsmethode errechnet werden.

$$\begin{aligned} \int \frac{4x^2 - 15x + 19}{(x-1)(x-2)(x-3)} dx &= 4 \int \frac{dx}{x-1} - 5 \int \frac{dx}{x-2} + 5 \int \frac{dx}{x-3} \\ &= 4 \ln(x-1) - 5 \ln(x-2) + 5 \ln(x-3) + C. \end{aligned}$$

Nach Durchrechnung dieses numerischen Beispiels kehren wir zu unserem, den Chemiker mehr interessierenden Ausgangsproblem zurück.

Anwendungsbeispiele

Vollständig verlaufende bimolekulare Reaktion. Das uns bei der vollständig verlaufenden bimolekularen Reaktion (S. 265) entgegengetretene Integral ist nun genau nach dem eben behandelten Vorbild zu integrieren.

Wir zerlegen den Integranden in zwei Partialbrüche

$$\begin{aligned} \frac{1}{(a-x)(b-x)} &= \frac{A}{a-x} + \frac{B}{b-x}, \\ 1 &= A(b-x) + B(a-x). \end{aligned}$$

Für $x = a$ wird

$$1 = A(b-a) = -A(a-b),$$

und es ergibt sich hiera

$$A = -\frac{1}{a-b}.$$

$$1 = B(a-b),$$

Desgleichen folgt für x

$$B = \frac{1}{a-b}.$$

Damit wird

$$\begin{aligned} \int \frac{dx}{(a-x)(b-x)} &= -\frac{1}{a-b} \int \frac{dx}{a-x} + \frac{1}{a-b} \int \frac{dx}{b-x} \\ &= \frac{1}{a-b} \ln(a-x) - \frac{1}{a-b} \ln(b-x) + C \\ &= \frac{1}{a-b} \ln\left(\frac{a-x}{b-x}\right) + C, \end{aligned}$$

so daß die integrierte Gleichung (69) lautet:

$$\frac{kt}{v} = \frac{1}{a-b} \ln\left(\frac{a-x}{b-x}\right) + C.$$

Die Integrationskonstante C bestimmen wir durch die Festsetzung, daß z.B. zur Zeit $t = 0$ a u $x = 0$ i n soll; die Zeit-zählung soll also im Augenblick des Zusammenießens der Reagenzien beginnen. Damit wird

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{1}{a-b} \ln \frac{a}{b} + C, & C &= -\frac{1}{a-b} \ln \frac{a}{b}; \\ \frac{kt}{v} &= \frac{1}{a-b} \ln\left(\frac{a-x}{b-x}\right) - \frac{1}{a-b} \ln \frac{a}{b} = \frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}. \end{aligned}$$

Nach diesem Ergebnis ist eine bimolekulare, vollständig verlaufende Reaktion dadurch gekennzeichnet, daß für jeden beliebigen Zeitpunkt

$$(71) \quad k = \frac{v}{t} \cdot \frac{1}{a-b} \cdot \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

konstant sein muß.

Diese Beziehung gilt übrigens nur für den Fall $a \neq b$, d.h. wenn beim Experiment von stöchiometrisch nicht äquivalenten

Mengen ausgegangen wird. Für den Fall $a = b$ versagt die Gl. (71), denn k wird dann zu einem unbestimmten Ausdruck von der Form $\frac{0}{0}$. Die Behandlung solcher Ausdrücke haben wir auf S. 204 kennengelernt.

Nach der da angegebenen Regel erhält man für diesen Spezialfall durch Umformung

$$k = \lim_{b \rightarrow a} \left[\frac{v}{t} \cdot \frac{\ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}}{a-b} \right] = \frac{v}{t} \lim_{b \rightarrow a} \frac{\ln b + \ln(a-x) - \ln a - \ln(b-x)}{a-b},$$

und die Differentiation von Zähler und Nenner nach b ergibt

$$k = \frac{v}{t} \lim_{b \rightarrow a} \frac{\frac{1}{b} - \frac{1}{b-x}}{-1} = \frac{v}{t} \lim_{b \rightarrow a} \frac{b - (b-x)}{b(b-x)} = \frac{v}{t} \lim_{b \rightarrow a} \frac{x}{b(b-x)},$$

$$k = \frac{v}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$$

Dasselbe Resultat erhält man natürlich, wenn man von vornherein in der Ausgangsdifferentialgleichung (S. 265) $a = b$ setzt und dann, diesmal nach der Substitutionsmethode, integriert.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k}{v} (a-x)(a-x) = \frac{k}{v} (a-x)^2,$$

$$\int \frac{dx}{(a-x)^2} = \int \frac{k}{v} dt.$$

Mit $a-x = z$ und $dx = -dz$ folgt

$$-\int \frac{dz}{z^2} = \frac{k}{v} \int dt,$$

$$\frac{1}{z} = \frac{1}{a-x} = \frac{k}{v} t + C.$$

Für $t = 0$ ist auch $x = 0$, also

$$C = \frac{1}{a}$$

und damit

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = \frac{k}{v} t,$$

$$\frac{a-a+x}{a(a-x)} = \frac{k}{v} t,$$

$$k = \frac{v}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)},$$

entsprechend dem aus dem unbestimmten Ausdruck abgeleiteten Wert.

Autokatalytisch beschleunigter Zerfall von Ag_2O . Ein weiteres Beispiel zur Einübung der Integration durch Partialbruchzerlegung entnehmen wir ebenfalls der Reaktionskinetik.

Wir behandeln den Fall einer monomolekularen Reaktion mit Autokatalyse. Es wird hierbei angenommen, daß beim Zerfall eines Stoffes ein entstehendes Produkt die Reaktion katalytisch beschleunigt, wie es z. B. bei der thermischen Zersetzung von Ag_2O oder Fall ist, wo das entstehende Silber nach Lewis als Katalysator wirkt.

Die Differentialgleichung einer solchen Reaktion lautet

$$\frac{dx}{dt} = k_u (a - x) + k x (a - x) = (k_u + k x) (a - x).$$

Es bedeuten wieder, wie auf S. 124, x die zersetzte Menge und a die Anfangsmenge der zerfallenden Substanz, k_u und k zwei Konstanten. Der erste Summand auf der rechten Seite der Gleichung mit der Geschwindigkeitskonstanten k_u ist derjenige Geschwindigkeitsanteil, der der unkatalysierten Reaktion entspricht. Die Geschwindigkeit der unkatalysierten Reaktion wird jedoch um den zweiten Anteil erhöht. Bei diesem Geschwindigkeitsanteil wird einerseits angenommen, daß er proportional der jeweils noch vorhandenen Menge des Ausgangsstoffes $(a - x)$ ist, andererseits aber auch proportional der Menge des gebildeten Katalysators, die gleich der zersetzten Menge x des Ausgangs Stoffes ist.

Das zu berechnende Integral lautet

$$t = \int \frac{dx}{(k_u + k x) (a - x)}$$

Der Integrand wird in zwei Partialbrüche zerlegt:

$$\frac{1}{(k_u + k x) (a - x)} = \frac{A}{k_u + k x} + \frac{B}{a - x},$$

$$1 = A(a - x) + B(k_u + k x).$$

Für

$$x = a \quad \text{und} \quad x = -\frac{k_u}{k}$$

erhält man

$$B = \frac{1}{k_u + k a} \quad \text{und} \quad A = \frac{1}{a + \frac{k_u}{k}} = \frac{k}{k_u + k a}.$$

Damit geht das Integral über in

$$t = \int \frac{dx}{(k_u + kx)(a-x)} = \frac{k}{k_u + ka} \int \frac{dx}{k_u + kx} + \frac{1}{k_u + ka} \int \frac{dx}{a-x},$$

und nach der Substitutionsmethode folgt hieraus

$$t = \frac{k}{k_u + ka} \cdot \frac{1}{k} \ln(k_u + kx) - \frac{1}{k_u + ka} \cdot \ln(a-x) + C$$

Somit ist

Für $t = 0$ sei auch $x = 0$ und $\ln \frac{k_u + kx}{a-x} = 0$ finden wir die Integrationskonstante

$$C = -\frac{1}{k_u + ka} \cdot \ln \frac{k_u}{a}.$$

Es folgt schließlich

$$t = \frac{1}{k_u + ka} \cdot \ln \frac{a(k_u + kx)}{k_u(a-x)}.$$

Löst man diese Endgleichung nach x auf, so erhält man die zeretzte Menge als Funktion der Zeit:

$$(k_u + a k) t = \ln \frac{a(k_u + kx)}{k_u(a-x)},$$

$$a k_u + a k x = (a k_u - k_u x) e^{(k_u + a k) t},$$

$$x [a k + k_u e^{(k_u + a k) t}] = a k_u [e^{(k_u + a k) t} - 1],$$

$$x = \frac{a k_u [e^{(k_u + a k) t} - 1]}{a k + k_u e^{(k_u + a k) t}}.$$

Das ist die Gleichung, die wir zu einer Differentiationsübung auf S. 124 benutzt haben.

43. Näherungsweise Auswertung von Integralen

Integration durch Reihenentwicklung

Die in den vorstehenden Paragraphen beschriebenen Integrationsmethoden führen in der Praxis nicht immer zum Erfolg, und zwar aus mehreren Gründen. Einerseits gibt es Integrale, die analytisch nicht auswertbar sind, weil es keine bekannte Funktion

gibt, die differenziert den Integranden ergibt; Beispiele hierfür sind etwa die Integrale $\int \frac{\sin x}{x} dx$ und $\int \frac{e^x}{x} dx$. Andererseits kann der Integrand unter Umständen nur in tabellarischer oder graphischer Darstellung vorliegen.

Wir wollen im folgenden einige Verfahren kennenlernen, die man in solchen Fällen bei der Auswertung der Integrale anwenden kann.

Als erstes besprechen wir das Verfahren der gliedweisen Integration des in eine Reihe entwickelten Integranden.

Fehlerwahrscheinlichkeit. Bei den Ausführungen über die Exponentialfunktion besprachen wir auch die Gaußsche Fehlerverteilung und stellten fest, daß beim Messen irgendeiner Größe stets die Möglichkeit eines Fehlers gegeben ist, daß jedoch der Fehler um so unwahrscheinlicher ist, einen je größeren Betrag er annehmen soll.

Das quantitative Gesetz lautete

$$\frac{dn}{n} = \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2 x^2} dx = f(x) dx$$

und sagte aus, daß die auf die Gesamtzahl der Beobachtungen bezogene Zahl der Fehlbeobachtungen, deren Fehler in den Bereich x bis $x + dx$ fiel, durch obenstehenden Ausdruck gegeben ist.

Die Wahrscheinlichkeit $W_{\pm F}$, eine Größe mit einem Fehler, dessen Wert den Betrag $\pm F$ nicht übersteigt, zu messen, ist gegeben durch das Integral

$$W_{\pm F} = \frac{n}{\sqrt{\pi}} \int_{-F}^{+F} e^{-h^2 x^2} dx$$

oder wegen der Symmetrie des Integranden als

$$(72) \quad W_{\pm F} = \frac{2h}{\sqrt{\pi}} \int_0^F e^{-h^2 x^2} dx.$$

Dieses Integral läßt sich nicht in geschlossener Form auswerten, weil es keine bekannte einfache Funktion gibt, die differenziert den Integranden ergibt.

Jedoch ist die Integration nicht schwierig, weil sich der Integrand in eine konvergierende Reihe entwickeln läßt. Da die Reihe,

wie wir bereits wissen, eine andere Schreibweise des Integranden darstellt, liefert ihre gliedweise Integration, sofern man in Gedanken alle unendlich vielen Glieder berücksichtigt, die gesuchte Funktion, und zwar ebenfalls in der Darstellungsweise einer Reihe.

Nach dieser Methode wollen wir das Integral (72) auswerten.

Der Einfachheit halber wollen wir annehmen, daß h den Wert 1 hat, dann handelt es sich um die Auswertung von

$$\int_0^F e^{-x^2} dx.$$

Die Reihe für e^x lautete (S. 185)

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \frac{x^4}{4!} + \frac{x^5}{5!} + \dots$$

Wird statt x überall $-x^2$ geschrieben, so erhält man

$$e^{-x^2} = 1 + (-x^2) + \frac{(-x^2)^2}{2!} + \frac{(-x^2)^3}{3!} + \frac{(-x^2)^4}{4!} + \dots$$

$$e^{-x^2} = 1 - x^2 + \frac{x^4}{2!} - \frac{x^6}{3!} + \frac{x^8}{4!} - \frac{x^{10}}{5!} + \dots$$

Damit wird

$$(73) \quad \left\{ \begin{aligned} \int_0^F e^{-x^2} dx &= \int_0^F \left(1 - x^2 + \frac{x^4}{2!} - \frac{x^6}{3!} + \frac{x^8}{4!} - + \dots \right) dx \\ &= \left(x - \frac{x^3}{3} + \frac{x^5}{5 \cdot 2!} - \frac{x^7}{7 \cdot 3!} + \frac{x^9}{9 \cdot 4!} - + \dots \right) \Big|_0^F \\ &= F - \frac{F^3}{3 \cdot 1!} + \frac{F^5}{5 \cdot 2!} - \frac{F^7}{7 \cdot 3!} + \frac{F^9}{9 \cdot 4!} - + \dots \end{aligned} \right.$$

und die Wahrscheinlichkeit, die Größe innerhalb der gegebenen Fehlergrenzen zu messen, ist dann

$$W_{\pm F} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(F - \frac{F^3}{3 \cdot 1!} + \frac{F^5}{5 \cdot 2!} - \frac{F^7}{7 \cdot 3!} + \frac{F^9}{9 \cdot 4!} - + \dots \right).$$

Molwärme fester Körper nach Debye. Ein zweites Beispiel entnehmen wir der physikalischen Chemie.

Nach der Theorie der spezifischen Wärmen fester Körper von Debye ist die Molwärme C_v (S. 335) gegeben durch den Ausdruck

$$(74) \quad C_v = \frac{d}{dT} \left[9 R T \cdot \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \cdot \int_0^{\frac{\Theta}{T}} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} \right].$$

Dabei ist R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur und Θ die sogenannte charakteristische Temperatur. Um C_v berechnen zu können, müssen wir erst das Integral auswerten. Zu diesem Zweck entwickeln wir den Integranden in eine Reihe. Der Nenner $e^x - 1$ wird durch die Reihe

$$1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \frac{x^4}{4!} + \cdots - 1 = x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \frac{x^4}{4!} + \cdots$$

dargestellt.

Dividieren wir x^3 durch diese Reihe, so erhalten wir

$$x^2 - \frac{x^3}{2} + \frac{x^4}{12} - + \cdots$$

Durch Integration folgt hieraus

$$\begin{aligned} \int_0^{\frac{\Theta}{T}} \left(x^2 - \frac{x^3}{2} + \frac{x^4}{12} - + \cdots \right) dx &= \left(\frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{8} + \frac{x^5}{60} - + \cdots \right) \Bigg|_0^{\frac{\Theta}{T}} \\ &= \left(\frac{\Theta}{T} \right)^3 \left[\frac{1}{3} - \frac{\frac{\Theta}{T}}{8} + \frac{\left(\frac{\Theta}{T} \right)^2}{60} - + \cdots \right] \end{aligned}$$

Die Reihenentwicklung kann um so früher abgebrochen werden, je kleiner die Werte $x = \frac{\Theta}{T}$ sind, je höher also die Temperaturen sind, für die die Molwärme berechnet werden soll.

Wir setzen das Integrationsergebnis in Gl. (74) ein und erhalten

$$C_v = \frac{d}{dT} \left\{ 9 R T \cdot \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \cdot \left(\frac{\Theta}{T} \right)^3 \cdot \left[\frac{1}{3} - \frac{\frac{\Theta}{T}}{8} + \frac{\left(\frac{\Theta}{T} \right)^2}{60} - + \cdots \right] \right\},$$

$$C_v = \frac{d}{dT} \left(3 R T - \frac{9}{8} R \Theta + \frac{3}{20} R \frac{\Theta^2}{T} - + \cdots \right),$$

$$C_v = 3 R - \frac{3}{20} R \left(\frac{\Theta}{T} \right)^2 + \cdots$$

Für sehr hohe Temperaturen ($T \rightarrow \infty$) fallen alle Glieder außer dem ersten fort und wir erhalten für C_v den Wert $3 R$, gemäß der Regel von Dulong und Petit.

Ein Verfahren zur Abschätzung des Wertes eines bestimmten Integrals

Es ist oft von Wert für ein bestimmtes Integral, das nicht in geschlossener Form auswertbar ist, wenigstens einen Näherungswert zu erhalten. Eine gelegentlich anwendbare Methode, die das gestattet, wollen wir jetzt besprechen.

Sie beruht auf dem an sich trivialen Satz, daß, wenn eine Funktion $f(x)$ für alle Werte von x innerhalb des Intervalles a bis b der Größe nach ständig zwischen zwei Funktionen $\varphi(x)$ und $\psi(x)$ liegt, also

$$\varphi(x) \leq f(x) \leq \psi(x) \quad \text{auch} \quad (75)$$

$$\int_a^b \varphi(x) dx < \int_a^b f(x) dx < \int_a^b \psi(x) dx$$

ist.

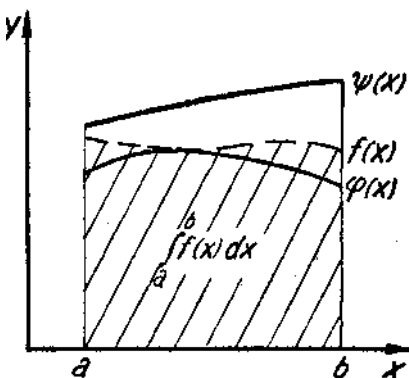


Fig. 134.

Dieser Satz ergibt sich unmittelbar aus Betrachtung der Fig. 134, weil die fraglichen Integrale die Flächen unter den jeweiligen Kurven sind.

Wir wollen dieses Verfahren nun anwenden, um den Wert des Integrals

$$\int_0^{0,5} e^{-x^2} dx,$$

welches nach S. 273 bei der Berechnung der Wahrscheinlichkeit, eine Größe innerhalb einer gewissen Fehlergrenze zu messen, auftritt, zu bestimmen.

Folgende Ungleichungen lassen sich der Reihe nach aufstellen. Da x zwischen 0 und 0,5 seinen Wert ändern soll, gilt

$$0 \leq x \leq 0,5$$

Multiplizieren wir diese Ungleichung mit x , so bleibt sie bestehen; es gilt also

$$0 \leq x^2 \leq 0,5 x.$$

Ist nun x^2 einerseits stets größer als Null, andererseits jedoch kleiner als $0,5x$, so gilt für 0 , $-x^2$ und $-0,5x$ das Gegenteil, nämlich

$$0 \geq -x^2 \geq -0,5x.$$

Damit gilt auch

$$e^0 \geq e^{-x^2} \geq e^{-0,5x},$$

$$1 \geq e^{-x^2} \geq e^{-0,5x}.$$

Jetzt besitzen wir drei Funktionen

$$f(x) = e^{-x^2} \quad (\text{der Integrand}),$$

$$\varphi(x) = e^{-0,5x} \quad \text{und} \quad \psi(x) = 1,$$

die der Bedingung des, oben angeführten Satzes entsprechen. Damit ist auch das gesuchte Integral zwischen zwei Werten eingeschlossen

$$\int_0^{0,5} 1 \cdot dx > \int_0^{0,5} e^{-x^2} dx > \int_0^{0,5} e^{-0,5x} dx.$$

Die beiden, den gesuchten Wert einschließenden Integrale lassen sich leicht auswerten. Es ist

$$\int_0^{0,5} dx = x \Big|_0^{0,5} = 0,50.$$

und

$$\begin{aligned} \int_0^{0,5} e^{-0,5x} dx &= -\frac{1}{0,5} \int_{x=0}^{x=0,5} e^{-0,5x} d(-0,5x) = -\frac{1}{0,5} \int_0^{-0,25} e^z dz \\ &= -\frac{1}{0,5} e^z \Big|_0^{-0,25} = -\frac{1}{0,5} (e^{-0,25} - 1) \\ &= -\frac{1}{0,5} (0,7788 - 1) = 0,44. \end{aligned}$$

Damit ergibt sich

$$0,50 > \int_0^{0,5} e^{-x^2} dx > 0,44$$

Rechnet man den Wert des Integrals unter Berücksichtigung einer genügenden Anzahl von Gliedern aus der Reihe (73) auf S. 273 aus, so findet man

$$\int_0^{0,5} e^{-x^2} dx = 0,46,$$

in vollkommener Übereinstimmung mit unserer Abschätzung.

3. KAPITEL

Graphische, numerische und mechanische Integralauswertung

Es tritt an den Praktiker sehr oft, viel öfter als man zunächst glaubt, die Forderung heran, ein bestimmtes Integral zahlenmäßig auszuwerten, wenn die Funktion, über die integriert werden soll, in Form einer Tabelle, etwa als Versuchsprotokoll, vorliegt. Es kann auch vorkommen, daß der Integrand von vornherein als Kurve vorliegt, z. B. dann, wenn er durch ein automatisch arbeitendes Registriergerät aufgezeichnet wird.

Ein Beispiel aus der Praxis: in der Luftstickstoffindustrie, wo große Gasmengen verarbeitet werden, ist es notwendig, diese zahlenmäßig zu erfassen. Die Gase strömen in der Regel durch ein weites Rohr mit dem Querschnitt F und haben eine Strömungsgeschwindigkeit w , die zeitlich nicht konstant ist. Das während einer Zeit T durch den Rohrquerschnitt hindurchgeströmte Volumen v ist gegeben durch das bestimmte Integral

$$v = F \int_0^T w \cdot dt.$$

Die Großindustrie verfügt nun über Registriergeräte, die w in einem Koordinatensystem als Funktion der Zeit einzeichnen. Fig. 135 gibt einen solchen Registrierstreifen wieder. Will man v ermitteln, so muß man das bestimmte Integral, das durch die Fläche unter der Kurve gegeben ist, auswerten.

Ein weiterer Fall ist z. B. folgender: bei der Herstellung eines elektrochemischen Präparates braucht man zur Berechnung der Stromausbeute die gesamte ^{während} $\int_0^T$ der Versuchsdauer T übergegangene Ladungsmenge, also $\int_0^T i \cdot dt$, wenn i die Stromstärke ist.

Dieses Integral wird bekanntlich automatisch durch ein Coulometer ausgewertet (vgl. S. 225). Ein solches sei bei dem Versuch gerade nicht vorhanden und daher wird von Zeit zu Zeit die Stromstärke an einem Amperemeter abgelesen und notiert. Aus diesen Werten soll dann das Integral ermittelt werden.



Fig. 135. Ausschnitt aus einem Registrierstreifen, eine Strömungsgeschwindigkeit als Funktion der Zeit darstellend

Schließlich kann an uns die Aufgabe herantreten, ein bestimmtes Integral auszuwerten, das zwar in analytischer Form vorliegt, aber nicht in geschlossener Form integrierbar ist.

Wir wollen im folgenden einige Methoden kennenlernen, die wir heranziehen können, um die gestellte Aufgabe zu lösen.

Es gibt graphische, numerische und mechanische Methoden sowie Kombinationen von solchen. Im Rahmen dieses Buches ist es natürlich nicht möglich, in allen Einzelheiten auf diese Fragen einzugehen. Die beschriebenen Methoden sollen vielmehr lediglich die Aufmerksamkeit des Lesers auf den ganzen Fragenkomplex lenken. Ausführlicheres findet man in dem Buche H. v. Sanden, „Praktische Analysis“, Verlag Teubner.

Die graphischen Methoden verdienen m. E. in der Praxis aus einer ganzen Reihe von Gründen vor den numerischen den Vorzug. Leider wird noch vielfach geglaubt, die graphischen Methoden seien sehr ungenau. Dem ist aber entgegenzuhalten, daß die Genauigkeit nur von der Sauberkeit der Zeichnung abhängt. Die Verwendung nicht zu kleinen Maßstabes und die Benutzung spitzer und nicht zu weicher Bleistifte ergibt Resultate, deren Fehler nur höchstens einige Promille betragen. Das ist aber auch die Genauigkeit des 25-cm-Rechenschiebers.

44. Mechanische Methoden zur Auswertung bestimmter Integrale

Die Auszählmethode

Wir wollen die oben skizzierte Aufgabe, die Berechnung des Integrals $\int_0^T i \cdot dt$, zum Anlaß nehmen, die erwähnten Methoden einzeln durchzusprechen.

Die gemessenen Stromstärkewerte seien in nachstehender Tabelle wiedergegeben. Alle sechs Minuten wurde i während der Dauer einer Stunde abgelesen, wobei die Ablesung auf 10 mA genau erfolgt ist. Aus diesen Werten zeichnen wir uns zunächst die Kurve $i = f(t)$, wobei wir den Maßstab nicht zu klein wählen. Fig. 136 zeigt die Kurve, die im Original in folgendem Maßstab gezeichnet war: auf der Abszissenachse entsprachen 6 cm einer Stunde und auf der Ordinatenachse bedeuteten 5 cm die Stromstärke von 1 Amp.

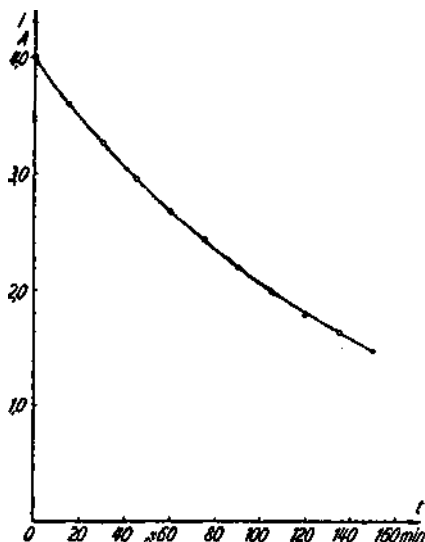
Eins der einfachsten und sichersten, wenn auch „unelegantesten“ (aber auf „Eleganz“ sollte es dabei eigentlich nie ankommen!) Verfahren zur Ermittlung des Integralwertes, der ja durch die Fläche unter der Kurve dargestellt wird, ist die Bestimmung der Größe dieser Fläche durch Auszählen der kleinen Millimeterquadrate. Das ist besonders leicht, wenn die Kurve auf Millimeterpapier gezeichnet wurde. Man zählt erst die vollen cm^2 , dann die vollen Viertel- cm^2 , indem man sorgfältig jede gezählte Fläche ankreuzt, und zum Schluß die in den Restzipfeln liegenden Quadratmillimeter.

Bei der vorliegenden Aufgabe wurden insgesamt 177 volle cm^2 , 28 Viertel- cm^2 und 612 mm^2 , also insgesamt $190,1 \text{ cm}^2$ gezählt.

Damit ist der Wert des Integrals natürlich noch

Tabelle 17

t Min.	Amp.
0	4,00*
15	3,60
30	3,28
45	2,96
60	2,68
75	2,44
90	2,20
105	2,00
120	1,80
135	1,64
150	1,48



nicht ermittelt, denn die durch die Integration zu errechnende Größe hat die Dimension Amp.-Sek. oder Amp.-Std.

Unter -Zugrundelegung

unseres Maßstabes entspricht einem Quadratcentimeter die Ladungsmenge $0,2 \text{ Amp.} \cdot 10 \text{ Min.} = 0,2 \cdot \frac{1}{6} \text{ Amp.-Std.}$, also $\frac{1}{30} \text{ Amp.-Std.}$. Da wir insgesamt $190,1 \text{ cm}^2$ gezählt haben, ist der Wert des Integrals $190,1 \cdot \frac{1}{30} = 6,337 \text{ Amp.-Std.}$

Die Wägemethode

Eine mechanische Methode, die auch ganz ausgezeichnete Ergebnisse liefert und die ganz besonders dem Chemiker zusagen mag, ist die Auswertung bestimmter Integrale mit der analytischen Waage.

Wir zeichnen uns wiederum den Integranden auf Millimeterpapier (Maßstab wie oben angegeben) und schneiden aus dem Blatt eine rechteckige Fläche, die etwas größer als die zu berechnende

ist. Der unbedruckte Rand des Millimeterpapiers ist dabei wegzuschneiden. Das ausgeschnittene Rechteck von (in unserem speziellen Falle) 300 cm^2 Flächeninhalt wird nun mit der analytischen Waage gewogen und ergibt ein Gewicht von $3,0855 \text{ g}$. Jetzt wird aus dem Rechteck die zu berechnende Fläche durch einen Schnitt längs der gezeichneten Kurve herausgenommen und ebenfalls gewogen. Dabei findet man ein Gewicht von $1,9619 \text{ g}$. (Diese Zahlen sind einem praktisch durchgeführten Versuch entnommen.) Unter der Voraussetzung, daß das verwendete Millimeterpapier überall gleiche Dicke hat, muß sich die gesuchte Fläche zu 300 cm^2 verhalten wie die entsprechenden Gewichte der beiden Flächen; also ist

$$F = 300 \cdot \frac{1,9619}{3,0855} = 190,08 \text{ cm}^2$$

bei logarithmischer Rechnung. Damit ist der Wert des Integrals $\int_0^{2,5} i \, dt$ (Zeit in Stunden) ebenfalls zu $6,337 \text{ Amp.-Stunden}$ bestimmt.

Die Methode setzt allerdings voraus, daß das Papier von gleichmäßiger Beschaffenheit ist und daß das Millimeternetz nicht durch schlechten Druck teilweise verzerrt ist. Es sollen daher für diese Methode nur gute Markenpapiere verwendet werden.

Planimetrieren

Schließlich sei noch auf eine weitere viel benutzte mechanische Auswertungsmethode, das sogenannte Planimetrieren, hingewiesen. Ein Planimeter ist ein Apparat, mit dessen Hilfe man den Flächeninhalt unter einer Kurve auf rein mechanischem Wege ermitteln kann.

Die schematische Darstellung eines solchen Gerätes in der gebräuchlichsten Ausführung eines Amslerschen Polarplanimeters zeigt Fig. 137. Das Planimeter besteht im wesentlichen aus zwei Armen, die miteinander gelenkig verbunden sind, einem Meßrädchen und einem Zählwerk. Wird "der Punkt P (Pol) außerhalb der zu planimetrierenden Fläche festgehalten, was durch einen spitzen Stift von selbst geschieht, und mit dem Schreibstift 8 die auszumessende Fläche umfahren, so gibt das Zählwerk den Inhalt dieser Fläche an (Fig. 138).

Auf die Theorie des Polarplanimeters kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden, es sei nur auf das Buch von W. Meyer zur

Cpellen, "Mathematische Instrumente", Akad. Verlags-Ges., verwiesen.



Fig. 137. Schematische Darstellung eines Polarplanimeters

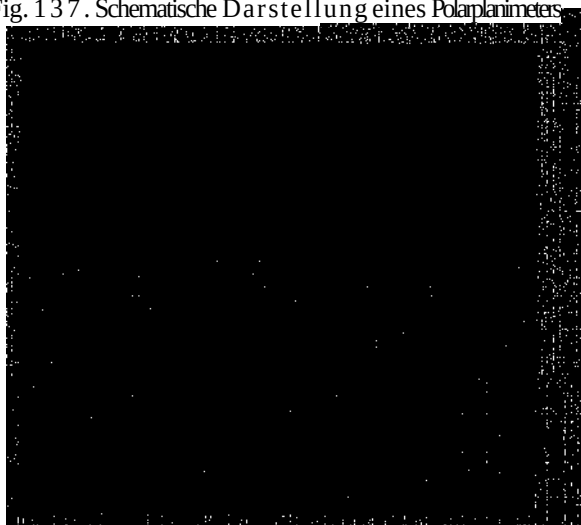


Fig. 138. Polarplanimeter

Auch das Planimetrierverfahren ist gegen Verzerung des Millimeternetzes durch schlechten Druck oder verzogenes Papier empfindlich.

45. Numerische Näherungsmethoden zur Auswertung bestimmter Integrale

Weiter oben wurde schon erwähnt, daß es auch numerische Methoden gibt, nach denen man ein bestimmtes Integral auswerten kann. Hiervon seien zwei im folgenden besprochen. Man kennt sie allgemein unter den Namen der Trapezformel und der Simpsonschen Regel.

Um die Genauigkeit dieser Integrationsverfahren mit den bereits besprochenen vergleichen zu können, wählen wir wiederum das selbe Beispiel, die Berechnung des Integrals $\int_0^{2,5} i \cdot dt$ mit tabellarisch gegebenem Integranden.

Die Voraussetzung für die bequeme Anwendung der beiden zu besprechenden Verfahren ist, daß die Abszissenwerte mit äquidistanten Abständen tabelliert vorliegen. Ferner muß zur Anwendung der Simpsonschen Regel im Integrationsintervall eine ungerade Anzahl von i - und t -Werten vorhanden sein. Dies ist zweifellos ein Nachteil gegenüber den bereits behandelten Methoden. Wir haben aber unser Beispiel so gewählt, daß diese Voraussetzungen erfüllt sind.

Die Trapezformel

Bei der Berechnung eines bestimmten Integrals mit Hilfe der Trapezformel denkt man sich die einzelnen Punkte des Integranden, den wir zunächst allgemein als $y = f(x)$ schreiben, nicht durch eine stetig gekrümmte Kurve, sondern durch gerade Linienzüge verbunden, nach einem Schema, welches leicht der Fig. 139 entnommen werden kann. Der Flächeninhalt F unter der Kurve wird nun angenähert als Summe der mit römischen Zahlen bezeichneten (in unserem Beispiel) 6 Trapeze, deren Höhe d konstant ist, berechnet. Damit wird F gegeben durch den Ausdruck

$$F = F_1 + F_2 + F_3 + \dots + F_6,$$

$$F = \frac{y_0 + y_1}{2} \delta + \frac{y_1 + y_2}{2} \delta + \frac{y_2 + y_3}{2} \delta + \dots + \frac{y_5 + y_6}{2} \delta,$$

$$F = \frac{\delta}{2} (y_0 + 2y_1 + 2y_2 + 2y_3 + 2y_4 + 2y_5 + y_6)$$

Allgemein lautet die Trapezformel bei Verwendung von n Trapezen

$$F = \frac{\delta}{2} [y_0 + 2(y_1 + y_2 + \cdots + y_{n-1}) + y_n] = \frac{\delta}{2} \cdot S.$$

Es ist ganz augenscheinlich, daß die Trapezformel nur in erster Näherung den Wert des gesuchten Integrals ergibt. Der gerechnete

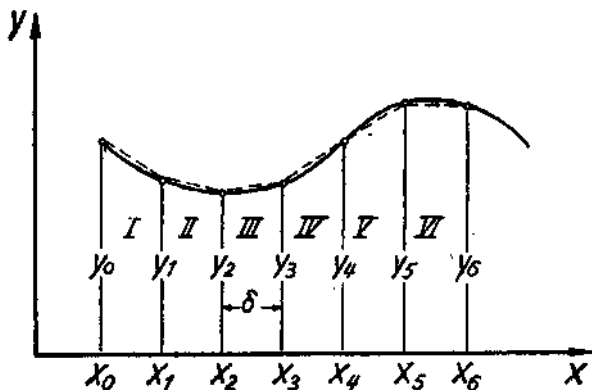


Fig. 139. Zur Ableitung der Trapezformel

Wert ist größer oder kleiner als der wahre, je nach der Krümmung der Kurve. Bei monoton gekrümmten Kurven ist ein Fehler unbedingt vorhanden, während er bei Kurven mit Wendepunkten sich teilweise kompensieren kann.

Bedenkt man aber, daß numerische und graphische Verfahren in der Praxis in erster Linie wohl an empirisch gegebenen, also mit Meßfehlern behafteten Kurven, angewendet werden, so fallen die systematischen Fehler, die in der Methode begründet sind, kaum ins Gewicht.

Nun wollen wir unser Integral $\int_0^{2,5} i \cdot dt$ nach der Trapezformel auswerten. Zur übersichtlichen Gestaltung der Rechnung legen wir uns eine neue Tabelle nach folgendem Schema an.

Von den gemessenen Stromwerten werden der erste und letzte von allen anderen gesondert geschrieben und die Summen $y_0 + y_n$ und $y_1 + y_2 + \cdots + y_{n-1}$ getrennt gebildet. Darauf wird die zweite Summe verdoppelt und zu der ersten hinzugezählt.

Tabelle 18

t Min.	i Amp	
0	4,00	
15		3,60
30		3,28
45		2,96
60		2,68
75		2,44
90		2,2a
105		2,00
120		1,80
135		1,64
150	1,48	
$y_0 + y_n$	5,48	
$y_1 + y_2 + \cdots + y_{n-1}$		22,60
$2(y_1 + y_2 + \cdots + y_{n-1})$	45,20	
a	50,68	

Mit ($5 = 15 \text{ Min.} = 0,25 \text{ Std.}$ erhalten wir dann

$$\int_0^{2,5} i \, dt = \frac{0,25}{2} \cdot 50,68 = 6,335 \text{ Amp.-Std.},$$

in guter Übereinstimmung mit den bereits bekannten Ergebnissen.

Daß der mit Hilfe der Trapezformel berechnete Integralwert etwas kleiner als der durch Auszählung oder Wägung ermittelte herauskommt, statt, wie man zunächst beim Typus des Integranden annehmen könnte, etwas größer zu sein, liegt einfach daran, daß es sich um eine empirische Funktion mit Meßfehlern handelt und auch die Auszählungs- oder Wägemethode mit Fehlern behaftet ist. Wenn andererseits die Übereinstimmung der Werte so gut ist, obgleich die Trapezformel nur eine erste Näherung darstellt, so hat das seinen Grund in der geringen Krümmung der den Integranden darstellenden Kurve und auch darin, daß wir das Intervall d nicht zu groß gewählt haben.

Die Simpson'sche Regel

Wird der Integrand durch eine stark gekrümmte Kurve dargestellt, so reicht oft die Genauigkeit der Trapezformel nicht aus. Man bedient sich in solchen Fällen gern der Simpsonschen Regel.

Der nach dieser Methode berechnete Wert eines bestimmten Integrals stellt gewissermaßen die zweite Näherung für den wahren

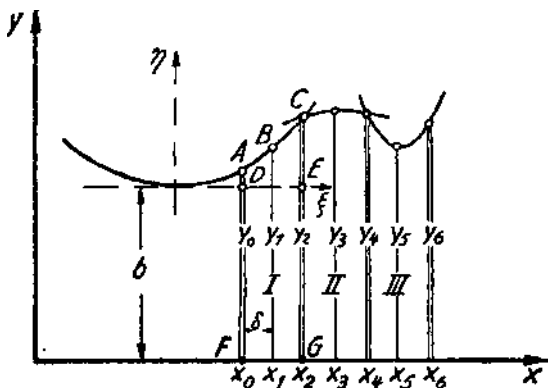


Fig. 140. Zur Simpson'schen Regel

Integralwert dar. Hatten wir bei Anwendung der Trapezformel den Integranden aus Stücken von geraden Linien zusammengesetzt, so wird er jetzt aus Parabelstücken aufgebaut gedacht, die durch je drei aufeinanderfolgende Punkte gelegt sind, wie es Fig. 140 zeigt.

Das Integral wird als Summe der Flächeninhalte der im Integrationsintervall liegenden Doppelstreifen (in unserem Beispiele als I + II + III) bestimmt. Es muß, wie man sofort erkennt, insgesamt eine ungerade Anzahl von x , y -Wertepaaren gegeben sein. Ferner setzen wir voraus, daß das Tabellenintervall $\delta = x_n - x_{n-1}$ über den ganzen Integrationsbereich konstant ist.

Der Flächeninhalt eines Doppelstreifens, z. B. I, läßt sich unter der Voraussetzung, daß der Bogen $A B C$ ein Stück einer Parabel ist, leicht berechnen. Wir zeichnen in unsere Figur ein neues

ξ, η -Koordinatensystem ein, welches wir so legen, daß der Scheitel der Parabel, zu der der Bogen ABC (die Koordinaten dieser drei Punkte heißen jetzt: $\xi_0, \eta_0; \xi_1, \eta_1; \xi_2, \eta_2$) gehört, den Ursprung des neuen Koordinatensystems bildet. In diesem Koordinatensystem lautet die Gleichung der Parabel:

$$\eta = a \xi^2,$$

wobei a zunächst unbekannt ist.

Der Flächeninhalt des Doppel Streifens I setzt sich aus zwei Teilen zusammen: dem Rechteck $DEGF$ und der Fläche $ABCD$, also

$$I = 2 \delta b + \int_{\xi_0}^{\xi_2} a \xi^2 d\xi = 2 \delta b + a \int_{\xi_1 - \delta}^{\xi_1 + \delta} \xi^2 d\xi = 2 \delta b + \frac{a \xi^3}{3} \Big|_{\xi_1 - \delta}^{\xi_1 + \delta},$$

$$I = 2 \delta b + \frac{a}{3} (\xi_1^3 + 3 \xi_1^2 \delta + 3 \xi_1 \delta^2 + \delta^3 - \xi_1^3 + 3 \xi_1^2 \delta - 3 \xi_1 \delta^2 + \delta^3),$$

$$I = 2 \delta b + \delta \cdot \frac{a}{3} (6 \xi_1^2 + 2 \delta^2) = \frac{\delta}{3} [6 b + a (6 \xi_1^2 + 2 \delta^2)].$$

Nun ist aber

$$\xi_0^2 + 4 \xi_1^2 + \xi_2^2 = (\xi_1 - \delta)^2 + 4 \xi_1^2 + (\xi_1 + \delta)^2$$

$$= \xi_1^2 - 2 \xi_1 \delta + \delta^2 + 4 \xi_1^2 + \xi_1^2 + 2 \xi_1 \delta + \delta^2 = 6 \xi_1^2 + 2 \delta^2$$

und damit

$$I = \frac{\delta}{3} (6 b + a \xi_0^2 + 4 a \xi_1^2 + a \xi_2^2) = \frac{\delta}{3} (6 b + \eta_0 + 4 \eta_1 + \eta_2),$$

$$I = \frac{\delta}{3} (b + \eta_0 + 4 b + 4 \eta_1 + b + \eta_2)$$

$$I = \frac{\delta}{3} [(b + \eta_0) + 4 (b + \eta_1) + (b + \eta_2)].$$

Da, wie der Fig. 140 leicht zu entnehmen ist, für jedes n die Beziehung

$$\eta = y - b$$

gilt und damit z. B.

$$y_0 = \eta_0 + b$$

ist, ergibt sich der Flächeninhalt des Doppelstreifens I zu

$$I = \frac{\delta}{3} (y_0 + 4 y_1 + y_2).$$

In ganz entsprechender Weise ergibt sich nun der Flächeninhalt des zweiten und dritten Doppelstreifens zu

$$II = \frac{\delta}{3} (y_2 + 4 y_3 + y_4) \quad \text{und} \quad III = \frac{\delta}{3} (y_4 + 4 y_5 + y_6),$$

so daß der gesuchte Integralwert sich darstellt als

$$\int_{x_0}^{x_n} y dx = \frac{\delta}{3} (y_0 + 4 y_1 + 2 y_2 + 4 y_3 + 2 y_4 + 4 y_5 + y_6)$$

oder allgemein bei insgesamt n Streifen oder $\frac{n}{2}$ Doppelstreifen:

$$\begin{aligned} \int_{x_0}^{x_n} y dx &= \frac{\delta}{3} (y_0 + 4 y_1 + 2 y_2 + 4 y_3 + \cdots + 2 y_{n-2} + 4 y_{n-1} + y_n) \\ &= \frac{\delta}{3} [y_0 + y_n + 4 (y_1 + y_3 + y_5 + \cdots + y_{n-1}) + \\ &\quad + 2 (y_2 + y_4 + y_6 + \cdots + y_{n-2})] = \frac{\delta}{3} \cdot S. \end{aligned}$$

Zur Einübung der Simpsonschen Regel wollen wir noch einmal unser Integral von S. 279 berechnen. Ähnlich wie wir es bei der Anwendung der Trapezformel getan haben, legen wir unsere Tabelle zweckmäßig nach folgendem Muster an (Tab. 19).

Damit erhält unser Integral den Wert

$$\int_0^{2,5} i \cdot dt = \frac{0,25}{3} \cdot 75,96 = 6,330.$$

Nach vier verschiedenen Methoden haben wir den Wert unseres Integrals mit einem empirisch gegebenen Integranden ermittelt. Der größte und kleinste der vier Werte unterscheiden sich voneinander um kaum mehr als 10^{-4} .

Im übrigen sei an dieser Stelle noch auf eine wichtige Kleinigkeit hingewiesen. Vielleicht wundert sich der Leser über die etwas pedantisch anmutende Anlage der Tabellen 18 und 19. Er meint vielleicht, man könnte mit weniger Papier (die Tabellen enthalten ja so viele unausgenützte Stellen!) und in kürzerer Zeit zum selben Endergebnis kommen. Dies ist aber ein Irrtum! Man spare, nie an Papier auf Kosten der Übersichtlichkeit bei einer numerischen Rechnung! Man verwende lieber freiwillig einige Minuten darauf,

die übersichtliche Anlage einer Tabelle oder des Rechenverfahrens vor Beginn des Rechnens sich zu überlegen, als daß man nachher wegen schlechter Übersichtlichkeit und nachlässiger Schreibweise lange Zeit darauf verlieren muß, Rechenfehler zu suchen und womöglich die ganze Rechnung mehrmals zu wiederholen.

Tabelle 19

t Min.	i Amp.		
0	4,00		
15		3,60	
30			3,28
45		2,96	
60			2,68
75		2,44	
90			2,20
105		2,00	
120			1,80
135		1,64	
150	1,48		
$y_1 + y_3 + \dots$		12,64	
$y_2 + y_4 + \dots$			9,96
$y_0 + y_n$	5,48		
$4(y_1 + y_3 + \dots)$	50,56		
$2(y_2 + y_4 + \dots)$	19,92		
8	75,96		

Wir hatten für die Besprechung der vier Verfahren zur Ermittlung des Wertes eines bestimmten Integrals ein Beispiel gewählt, bei dem der Integrand tabelliert vorlag. Wie wir bereits zu Beginn des Abschnittes erwähnten, könnte der Integrand auch bereits gezeichnet als fertige Kurve vorliegen. Dann wäre es selbstverständlich unzweckmäßig, eine numerische Methode anzuwenden; die Planimetrier- oder die Wägemethode wäre hier am geeignetsten. Die Auszählmethode kommt deswegen weniger in Frage, weil die Registrierpapiere, auf denen die Kurve automatisch aufgezeichnet wird, ein oft nicht genügend feinmaschiges Netz besitzen.

Ist der Integrand in Form einer Tabelle gegeben, so lassen sich sowohl die numerischen als auch die graphischen, als auch die

mechanischen Methoden anwenden, die ersteren jedoch nur dann bequem, wenn die Tabelle so angelegt ist, daß die Abszissenwerte äquidistant tabelliert sind. Das wird, falls die Werte einem Versuchsprotokoll entstammen, nicht immer der Fall sein.

Liegt schließlich der Integrand als analytische Funktion vor, ohne daß das Integral sich auswerten läßt, dann dürften die numerischen Methoden den Vorzug verdienen, denn dann hat man es ganz in der Hand, das Tabellenintervall äquidistant und beliebig klein zu wählen, um mit hinreichender Genauigkeit den gesuchten Integralwert zu erhalten.

46. Ermittlung der Stammfunktion durch mechanische und numerische Methoden

Es sei die Aufgabe gestellt, eine vorgegebene Funktion $f(x)$ zu integrieren, also die Integralfunktion $F(x) = \int f(x) dx$ zu bestimmen. Die Funktion $f(x)$ kann dabei wiederum entweder durch einen analytischen Ausdruck, durch eine Tabelle oder eine Kurve gegeben sein. Der erste Fall ist im zweiten oder dritten enthalten und braucht daher nicht besonders besprochen zu werden. Zur Erleichterung des Verständnisses wollen wir uns wiederum ein praktisches Beispiel auswählen und bleiben der Einfachheit halber bei unserem Beispiel von S. 280.

Es handelte sich da um eine Tabelle, in der die zeitliche Abhängigkeit der Stromstärke bei einem Versuch angegeben war. Wir hatten diese Tabelle bisher dazu benutzt, um die während des ganzen Versuches verbrauchte Elektrizitätsmenge, mathematisch gesprochen, ein bestimmtes Integral, zu berechnen. Es kann aber genau so gut an uns die Frage herantreten, festzustellen, wie während des Versuches die überführte Elektrizitätsmenge zeitlich zunahm. Wenn es sich z. B. um eine elektrolytische Metallabscheidung handelt, ist es direkt die Frage nach dem zeitlichen Wachstum der an der Kathode abgeschiedenen Metallschicht.

Ist $Q(t)$, die zeitlich wachsende, überführte Elektrizitätsmenge, zu bestimmen, so bedeutet das die Auswertung des unbestimmten Integrals $Q(t) = \int i dt$, mit der Zusatzbedingung, daß zur Zeit $t = 0$ auch Q den Wert Null haben soll.

Die Ermittlung des Verlaufes der Integralfunktion läßt sich nach denselben Methoden durchführen, die wir in den vorstehende Paragraphen besprochen haben, denn die Funktion $Q(t) = \int_0^t i \, dt$, deren Wert für $t = 0$ ebenfalls Null ist, läßt sich auch als bestimmtes Integral mit veränderlicher oberer Grenze auffassen, also als

$$Q(t) = \int_0^t i \, dt,$$

wie wir es bereits auf S. 226 gesehen haben.

Um den Verlauf der gesuchten Integralfunktion zu erhalten, brauchen wir nur das Integrationsgebiet zu unterteilen und soviel bestimmte Teilintegrale auszuwerten, als wir Punkte der neuen Funktion wünschen. Am einfachsten läßt sich das Verfahren am gewählten Beispiel selbst zeigen. Wir nehmen also die Tab. 17 von S. 280 vor, desgleichen die nach dieser Tabelle gezeichnete Kurve. Statt, jetzt nun bei der Auszählmethode sämtliche Quadratmillimeter unter der Kurve zu zählen, teilen wir die Fläche in beispielsweise 5 Streifen mit der Intervallbreite von 30 Min. = $\frac{1}{2}$ Std., wie es Fig. 141

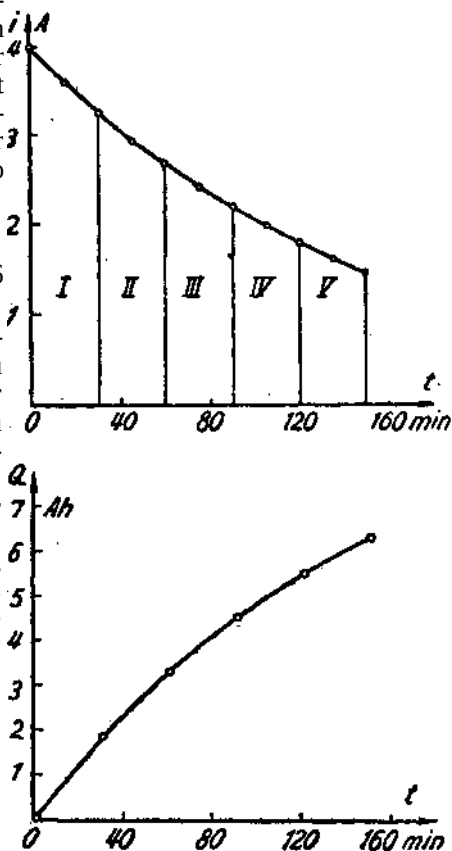


Fig. 141.
Integration nach der Auszählmethode

zeigt, und zählen den Inhalt jedes Streifens aus. Das Ergebnis der Zählung stellen wir in den drei ersten Spalten der Tab. 20

zusammen. Die ermittelten Werte der Teilintegrale geben uns den Zuwachs der Funktion $Q(t)$, den sie bei Änderung der Abszisse um 30 Min. erlitten hat.

Tabelle. 20

t Min.	Fläche cm ²	Teilintegrale Amp.-Std.	t Min.	Q(0) Amp.-Std.
0 - 30	54,45	I 1,815	0	0
30 - 60	44,54	II 1,485	30	1,815
60 - 90	36,52	III 1,217	.60	3,300
90-120	30,03	IV 1,001	90	4,517
120-150	24,54	V 0,818	120	5,518
			150	6,336

Bilden wir nun die Summen **I + II**, **I + II + III**, **I + II + III + IV** und **I + II + III + IV + V**, so stellen diese Werte neben I und dem Wert Null sechs Werte der Funktion $Q(t)$ im Intervall 0 bis 150 Min. dar. Sie sind in der fünften Spalte der Tabelle zusammengestellt. Tragen wir die ermittelten Werte in einem Koordinatensystem gegen die Zeit auf, so erhalten wir in Fig. 141 die Darstellung *der* gesuchten Integralfunktion.

Daß übrigens die letzte Ordinate den Wert 6,336 und nicht 6,337 hat, den wir für das bestimmte Integral $\int_0^{2,5} i \, dt$ auf S. 280 ermittelt

hatten, liegt an den unvermeidlichen Zählfehlern., Es sind ja auch Bruchteile von Quadratmillimetern zu zählen, deren Schätzung natürlich mit Fehlern behaftet ist.

Ganz entsprechend können wir auch zur Ermittlung der gesuchten Integralfunktion die Trapezformel verwenden. Hier war der Inhalt eines als Trapez aufgefaßten Streifens gegeben als

$$F_1 = \frac{\delta}{2} (y_0 + y_1), \quad F_2 = \frac{\delta}{2} (y_1 + y_2), \quad F_3 = \frac{\delta}{2} (y_2 + y_3) \quad \text{usw.}$$

Unter Zugrundelegung der Tab. 17 rechnen wir uns in Tab. 21 den Inhalt der Teilstreifen aus, indem wir $y_0 + y_1$, $y_1 + y_2$, $y_2 + y_3$ usw. bilden (Spalte 3) und diese Werte mit $\frac{\delta}{2}$ multiplizieren (Spalte 4). Zum Schluß addieren wir die Inhalte der Streifen

(ganz wie bei der Auszählmethode) in Spalte 5. Die so erhaltenen Zahlen sind dann Werte der gesuchten Integralfunktion.

Tabelle 21

t Min.	i Amp.	$y_n + y_{n+1}$	Teilintegrale Amp.-Std.	$Q(t)$ Amp.-Std.
0	4,00			0
15	3,60	7,60	0,950	0,950
30	3,28	6,88	0,860	1,810
45	2,96	6,24	0,780	2,590
60	2,68	5,64	0,705	3,295
75	2,44	5,12	0,640	3,935
90	2,20	4,64	0,580	4,515
105	2,00	4,20	0,525	5,040
120	1,80	3,80	0,475	5,515
135	1,64	3,44	0,430	5,945
150	1,48	3,12	0,390	6,335

Auch die Simpsonsche Regel wendet man ganz entsprechend an, nur erhalten wir hier unter Verwendung der Tab. 17 nicht wie bei der Trapezformel 10 Teilintegrale, sondern nur 5, weil wir jeweils den Inhalt eines Doppelstreifens nach S. 287 berechnen müssen. Einer besonderen Erläuterung bedarf das Verfahren nicht, das Integrationsverfahren wird durch Betrachtung der Tab. 22 sofort klar.

Tabelle 22

t Min.	i Amp.	$4i$	$S_n =$ $y_{n-1} + 4y_n + y_{n+1}$	$S_n \cdot \frac{\delta}{3}$	$Q(t)$ Amp.-Std.
0	4,00				0
15	3,60	14,40			
30	3,28		21,68	1,807	1,807
45	2,96	11,84			
60	2,68		17,80	1,483	3,290
75	2,44	9,76			
90	2,20		14,64	1,220	4,510
105	2,00	8,00			
120	1,80		12,00	1,000	5,510
135	1,64	6,56			
150	1,48		9,84	0,820	6,330

47. Ermittlung der Stammfunktion durch graphische Integration

Die Integrationsmethoden, die wir im vorstehenden angewendet haben, ergaben uns die gesuchte Integralfunktion in tabellarischer Form. Es gibt selbstverständlich noch andere Methoden, deren wegen aber auf die mathematische Fachliteratur verwiesen werden muß.

Liegt eine Funktion $y = f(x)$ graphisch gegeben vor und ist die Aufgabe gestellt, die Integralfunktion $\eta = F(x) = \int f(x) dx$ in ihrem Verlauf zu ermitteln, so kann man mit Vorteil auch ein

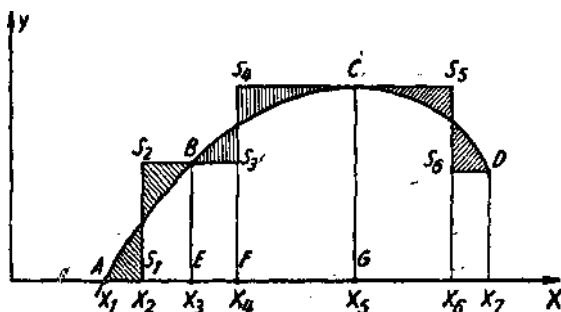


Fig. 142. Ersatz einer Kurve durch eine Stufenkurve

rein graphisches Verfahren benutzen, das uns zur Lösung der Aufgabe führt. Wir wollen dieses Verfahren der graphischen Integration kurz in allgemeiner Form besprechen.

Die Funktion $y = f(x)$ sei in Fig. 142 dargestellt durch den Kurvenzug $A B C D$. Der erste Schritt bei dem zu besprechenden Verfahren besteht darin, daß man diesen Kurvenzug durch eine Stufenkurve $A S_1 S_2 S_3 S_4 S_5 S_6 D$ ersetzt, die so gezeichnet wird, daß die gleichartig schraffierten Segmente flächengleich sind. Hat die Funktion $y = f(x)$ einen Extremwert (Punkt 7), so geht man beim Zeichnen der Stufenkurve zweckmäßig von diesem nach beiden Seiten aus. Das Abgleichen der Segmente, die nicht zu klein gemacht zu werden brauchen, geschieht mit ausreichender Genauigkeit nach Augenmaß.

Welchen Zweck hat nun der Ersatz der Funktion $y = f(x)$ durch die Stufenkurve? Da diese so gezeichnet ist, daß die Segmente oberhalb und unterhalb der Kurve $y = f(x)$ ihrem Inhalte nach sich gegenseitig aufheben, ist die Fläche unter der Kurve $A B C D$, also das bestimmte Integral $\int_{x_1}^{x_2} f(x) dx$, gleich der Fläche unter der Stufenkurve. Dabei ist aber auch jedes Teilintegral, z. B. $\int_{x_n}^{x_{n+1}} f(x) dx$, gegeben durch den Inhalt zweier Rechtecke, also in dem gewählten Beispiel als $E B S_3 F + F S_4 C G$.

Besitzt man nun ein graphisches Verfahren (kein Auszählverfahren!), das imstande ist, die Flächeninhalte der einzelnen Doppelrechtecke und damit die Teilintegrale zu liefern, sie fortlaufend aufzuaddieren und graphisch die addierten Werte als Ordinaten einer neuen Kurve darzustellen, so hat man damit die Möglichkeit, den Verlauf der Stammfunktion $\eta = F(x) = \int f(x) dx$ durch Ermittlung einzelner ihrer Punkte zu erhalten.

Man verfährt zu diesem Zwecke nun folgendermaßen. Man nimmt (vgl. Fig. 143) links vom Koordinatenursprung auf der Abszissenachse einen sogenannten Pol P im Abstände p mm von O an. Der Polabstand p wird nicht willkürlich gewählt, sondern steht in einer gewissen Beziehung zu den Einheitslängen l_x , l_y und l_η . l_n ist dabei die Länge derjenigen Strecke, die die Einheit der Integralfunktion $\eta = F(x)$ auf der n -Achse darstellen soll. Es wird

$$p = \frac{l_x \cdot l_y}{l_\eta}$$

angenommen.

Nun werden die horizontalen Linien $A S_1$, $S_1 S_2$, $S_2 S_3$ und $S_3 D$ bis zu ihrem Schnitt mit der Ordinatenachse verlängert und so außer O die Punkte M , N und L erhalten. Diese werden durch die Polstrahlen mit P verbunden.

Man errichtet jetzt in A , S_1 , E usw. Senkrechte auf der Abszissenachse und wählt auf der ersten Senkrechten einen Punkt Q mit beliebiger Ordinate. Durch Q wird nun eine Gerade parallel zum Polstrahl 1 bis zum Schnitt mit der in S_1 errichteten Senkrechten gezogen. Durch den so erhaltenen Punkt R wird dann parallel zum Polstrahl 2 eine Gerade bis T gezeichnet, Wobei diese

die in E errichtete Senkrechte bei 8 schneidet. In entsprechender Weise wird die Gerade TV parallel zu 3 und anschließend VW parallel zu 4 gezogen.

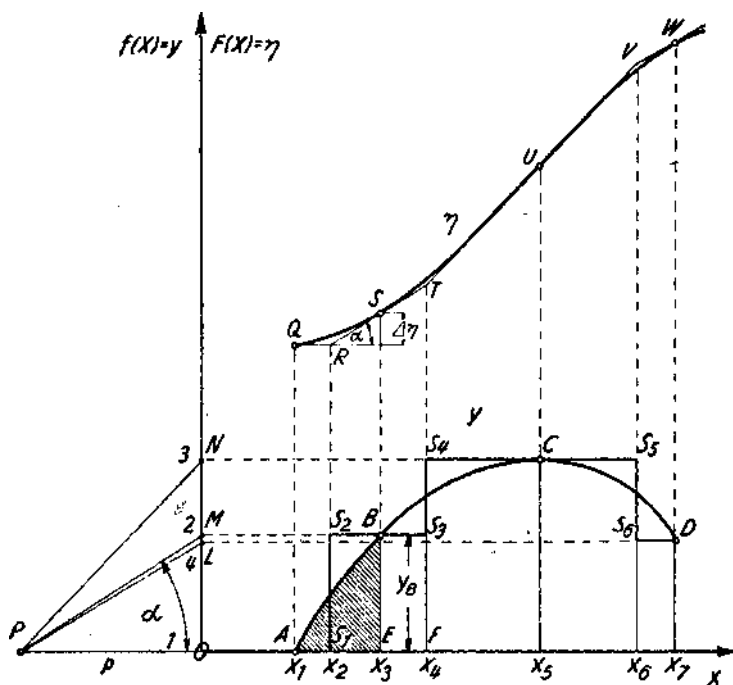


Fig. 143. Graphische Integration unter Verwendung einer Stufenkurve

Die Geraden QR , RT , TV und VW sind, wie gleich gezeigt werden soll, Tangenten der Kurve, die die gesuchte Stammfunktion $\eta = F(x) = \int f(x) dx$ darstellt, und die Punkte Q , S , U und W sind Punkte der Integralkurve, die nun leicht eingezeichnet werden kann, so wie es Fig. 143 zeigt.

Abschließend wollen wir noch beweisen, daß beispielsweise der Punkt S ein Punkt der Integralkurve ist und die Gerade RT eine Tangente im Punkte S darstellt.

Die Ordinatendifferenz $\Delta\eta$ der Punkte S und Q , die durch die Strecke $l_\eta \cdot \Delta\eta$ dargestellt wird, muß, sofern die gezeichnete Kurve wirklich die gesuchte Integralfunktion darstellt, zahlenmäßig dem Teilinteg $\int_{x_2}^{x_3} y dx$ entsprechende Fläche unter dem Bogen AB) gleich sein, also den Wert

$$y_B (x_3 - x_2)$$

haben. Dies ist auch tatsächlich der Fall, denn es ist, wie man an der Figur ablesen kann,

$$l_\eta \cdot \Delta\eta = l_x \cdot (x_3 - x_2) \tan \alpha,$$

und, weil die Gerade ET parallel zum Polstrahl 2 gezogen ist,

$$\begin{aligned} l_\eta \cdot \Delta\eta &= l_x (x_3 - x_2) \cdot \frac{l_y \cdot y_B}{p} = l_x \cdot (x_3 - x_2) \cdot l_y \cdot y_B \cdot \frac{l_\eta}{l_x \cdot l_y} \\ &= l_\eta \cdot y_B (x_3 - x_2), \end{aligned}$$

also

$$(76) \quad \Delta\eta = y_B (x_3 - x_2).$$

Da nit ist gleichzeitig auch bewiesen, daß die Gerade BT eine Tangente an die gesuchte Integralkurve im Punkte B darstellt, denn es muß ja für diesen Punkt gelten:

$$\frac{d\eta}{dx} = y_B = \frac{\Delta\eta}{x_3 - x_2},$$

was die Gl. (76) soeben ergab.

II. TEIL
FUNKTIONEN
ZWEIER VERÄNDERLICHEN

1. KAPITEL

Darstellung von Funktionen zweier Veränderlichen

48. Analytische und tabellarische Darstellung

In dem ersten Teil des Buches haben wir uns mit den Funktionen einer Veränderlichen beschäftigt. Wir nahmen stets an, daß eine Größe y in gesetzmäßiger Weise von einer (und nur von einer) anderen Größe x abhängt. Diese Annahme, daß y nur von x abhängt, ist naturgemäß sehr speziell. In den seltensten Fällen trifft sie zu. Vielmehr ist es meist so, daß eine Größe von mehreren anderen gleichzeitig abhängt und sich ebenfalls ändert, wenn eine dieser Größen geändert wird.

Das Molvolumen V eines idealen Gases ist z. B. eine Funktion zweier Veränderlichen: des Druckes p und der absoluten Temperatur T . Die drei Größen sind durch die Gleichung verknüpft:

$$V = R \cdot \frac{T}{p}.$$

Handelt es sich nicht um das Molvolumen, sondern um das gesamte Versuchsvolumen v eines idealen Gases, so hängt dieses schon von drei Größen ab: Druck p , Temperatur T und Molzahl n . Es ist dann

$$v = R \cdot \frac{n \cdot T}{p}$$

Haben wir es schließlich mit einem Gas- oder Flüssigkeitsvolumen v zu tun, das durch ein Rohr von der Länge l und dem Radius r unter der Wirkung der an den beiden Rohrenden bestehenden Druckdifferenz $p_2 - p_1$ in der Zeit t hindurchströmt, wobei die Zähigkeit des strömenden Mediums η ist, so hängt dieses Volumen sogar von sechs Größen ab. Es ist nämlich nach Poiseuille

$$(77) \quad v = \frac{\pi}{8} \cdot \frac{(p_2 - p_1) \cdot r^4 \cdot t}{\eta \cdot l}$$

v ist also hier eine Funktion von 6 Variablen und ändert sich eine von ihnen, so muß auch v gleichzeitig seinen Wert ändern.

Daß wir eine solche Gleichung im allgemeinen nicht als eine Funktion von sechs Variablen auffassen, liegt darin begründet, daß bei einer fertigen Apparatur zur Messung der Zähigkeit (bei der wir ja die G L (77) nach η auflösen $\eta = \frac{\pi}{8} \cdot \frac{(p_2 - p_1) \cdot r^4 \cdot l}{v \cdot t}$),

eine ganze Anzahl von Größen, wie z. B. r , l und v , konstant gehalten wird. Man muß sich aber darüber im klaren sein, daß zwischen allen genannten Größen eine funktionale Abhängigkeit besteht; verkürzt man das Rohr oder ersetzt es durch ein anderes mit größerem Radius oder ändert man die Zähigkeit des strömenden Mediums etwa durch Variation der Temperatur, so wird sich auch sofort das hindurchgeströmte Volumen ändern.

Wie können Funktionen mehrerer Veränderlichen dargestellt werden? Die Darstellungsmöglichkeiten sind auch hier wie bei den Funktionen einer Veränderlichen: analytisch, tabellarisch und geometrisch (graphisch). Beispiele der analytischen Darstellung haben wir soeben gesehen.

Während die analytische Darstellung gleich gut bei beliebig vielen Veränderlichen anwendbar ist, ist die tabellarische für Funktionen von mehr als zwei Variablen unhandlich, und die geometrische Darstellung versagt praktisch sogar vollständig. Wir werden uns daher bei den beiden letzten Darstellungsarten auf Funktionen zweier unabhängigen Variablen beschränken.

Tabelle 23 zeigt uns die tabellarische Darstellung der Funktion

$$\varrho = \frac{0,0012932}{1 + 0,00367 \cdot t} \cdot \frac{p}{760}$$

Es handelt sich dabei um die Abhängigkeit der Dichte ϱ trockener Luft von der Temperatur t und dem Drucke p .

Man erkennt sofort, daß diese tabellarische Darstellung nicht, wie wir es bisher gewohnt waren, eindimensional, sondern zweidimensional ist. Es ist nicht nur eine-Reihe von Zahlen für die abhängige Variable vorhanden, sondern die Werte überdecken eine Ebene. Die beiden unabhängigen Veränderlichen p und t begrenzen mit ihren ausgewählten Werten die Tabelle und es läßt sich zu jedem Wertepaar p und t ein bestimmter Wert ϱ finden.

Tabelle 23

		ρ g/cm ³							
t °C \ p Torr	700	710	720	730	740	750	760	770	780
	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0	1191	1208	1225	1242	1259	1276	1293	1310	1327
1	1187	1204	1221	1238	1255	1272	1288	1305	1322
2	1182	1199	1216	1233	1250	1267	1284	1301	1318
3	1178	1195	1212	1229	1245	1262	1279	1296	1313
4	1174	1191	1207	1224	1241	1258	1274	1291	1308
5	1170	1186	1203	1220	1236	1253	1270	1287	1303
6	1165	1182	1199	1215	1232	1249	1265	1282	1299
7	1161	1178	1194	1211	1228	1244	1261	1277	1294
8	1157	1174	1190	1207	1223	1240	1256	1273	1289
9	1153	1169	1186	1202	1219	1235	1252	1268	1285

So z. B. entspricht einer Temperatur von 5° C und einem Druck von 740 Torr eine Luftdichte von **0,001236 g/cm³**. Man kann bei einer solchen tabellarischen Darstellung natürlich nicht alle Werte in der Tabelle unterbringen, und so ist man in einem praktisch vorkommenden Falle oft gezwungen, in der Tabelle nicht enthaltene Zwischenwerte durch Interpolation zu ermitteln.

Durch die Art der Darstellung in Tab. 23 wird ρ als die abhängige Veränderliche gekennzeichnet. Das bedeutet aber nicht, daß nicht auch z. B. p als Funktion von ρ und t aufgefaßt werden kann. Zu jedem ρ, t -Wertepaar läßt sich aus der Tabelle ein bestimmter Wert p nach einem Verfahren ermitteln, das wir an einem weiteren, den physikalischen Methoden der analytischen Chemie entnommenen Beispiel durchsprechen wollen.

Es sei die Aufgabe gestellt, durch eine Dichtemessung die Konzentration c einer verdünnten Schwefelsäure zu ermitteln.

Die Dichtemessung möge bei einer Temperatur $t \approx 17,5^\circ \text{C}$ den Wert $\rho = 1,0362 \text{ g/cm}^3$ ergeben haben.

In den Physikalisch-Chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein finden wir die tabellarische Darstellung (Tab. 24) der Funktion $\rho_{\text{H}_2\text{SO}_4} = f(\rho, t)$. Der erste Blick zeigt uns schon, daß die

Tabelle überhaupt keine Funktionswerte für 17,5° C enthält. So sind wir gezwungen, sie uns zunächst für unsere spezielle Temperatur zu ergänzen. Diese Ergänzung ist nur notwendig im Gebiete derjenigen Dichtewerte, in dem unser Meßwert liegt. Dieses Gebiet wollen wir in der kleinen Sondertabelle 25 herausheben.

Tabelle 24

$\frac{\%}{\text{H}_2\text{SO}_4} \backslash t^\circ \text{C}$	$\frac{\rho}{\text{g/cm}^3}$								
	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	40°	50°
0	0,9999	1,0000	0,9997	0,9991	0,9982	0,9971	0,9957	0,9922	0,9881
1	1,0075	1,0073	1,0069	1,0061	1,0051	1,0038	1,0022	0,9986	0,9944
2	1,0147	1,0144	1,0138	1,0129	1,0118	1,0104	1,0087	1,0050	1,0006
3	1,0219	1,0214	1,0206	1,0197	1,0184	1,0169	1,0152	1,0113	1,0067
4	1,0291	1,0284	1,0275	1,0264	1,0259	1,0234	1,0216	1,0176	1,0129
5	1,0364	1,0355	1,0344	1,0332	1,0317	1,0300	1,0281	1,0240	1,0192
6	1,0437	1,0426	1,0414	1,0400	1,0384	1,0367	1,0347	1,0305	1,0256
7	1,0511	1,0498	1,0485	1,0469	1,0453	1,0434	1,0414	1,0371	1,0321
8	1,0585	1,0571	1,0556	1,0539	1,0522	1,0502	1,0482	1,0437	1,0386
9	1,0660	1,0644	1,0628	1,0610	1,0591	1,0571	1,0549	1,0503	1,0451
10	1,0725	1,0718	1,0700	1,0681	1,0661	1,0640	1,0617	1,0570	1,0517

Tabelle 25

$\frac{\%}{\text{H}_2\text{SO}_4} \backslash t^\circ \text{C}$	$\frac{\rho}{\text{g/cm}^3}$		
	15°	20°	17,5°
5	1,0332	1,0317	1,0325
6	1,0400	1,0384	1,0392
7	1,0469	1,0453	1,0461

Durch lineare (waagerechte) Interpolation zwischen den für 15° und 20° geltenden Werten erhalten wir die Zahlen für 17,5°. Da unsere gemessene Dichte 1,0362 in der neuen Ergänzungstabelle nicht auftritt, muß jetzt noch einmal (senkrecht), interpoliert werden, und zwar zwischen den für 5% und 6% geltenden Werten. So finden wir schließlich unsere gesuchte Konzentration zu 5,55%.

49. Geometrische Darstellung im räumlichen rechtwinkligen Koordinatensystem

Die Funktion als Fläche im Raume

Wie läßt sich eine Funktion zweier Variablen geometrisch darstellen? Eine Funktion einer Veränderlichen wurde dargestellt als Kurve in einem in einer Ebene liegenden Koordinatensystem; eine Funktion zweier Variablen wird entsprechend geometrisch eine Fläche im Raume bedeuten.

Dabei nimmt man auch hier ein Koordinatensystem zu Hilfe, und zwar in den meisten Fällen ein rechtwinkliges, mit den Koordinaten x , y und z . Ein solches räumliches, rechtwinkliges Koordinatensystem zeigt Fig. 144; es wird am einfachsten veranschaulicht durch die in einer Zimmerecke zusammenlaufenden Wand- und Fußbodenkanten. Die Funktion $z = f(x, y)$ wird durch eine Fläche dargestellt, von der ein mit F bezeichnetes Stück in der Fig. 144 zu sehen ist. Ein Punkt P dieser Fläche hat von der x y -Ebene den Abstand z , und der Fußpunkt P' in der x y -Ebene hat die Abstände x und y von den entsprechenden Achsen.

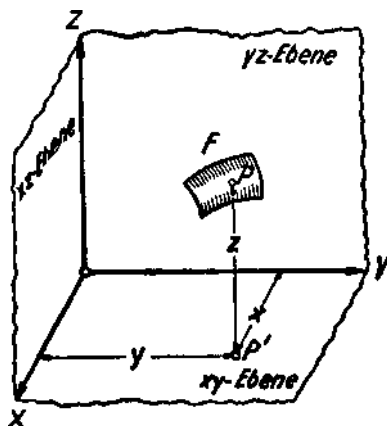


Fig. 144. Festlegung eines Punktes im Raume durch drei senkrecht aufeinander stehende Koordinaten

Man unterscheidet zweierlei räumliche, rechtwinklige Koordinatensysteme, nämlich: Links- (A) und Rechts-Koordinatensystem (B), je nachdem, ob die positiven x -, y - und z -Halbachsen so liegen wie die rechtwinklig zueinander gespreizten Daumen, Zeige- und Mittelfinger der linken, bzw. der rechten Hand (Fig. 145). Das Rechts-Koordinatensystem B ist das gebräuchlichere, denn es entspricht auch unserem rechtwinkligen Koordinatensystem in der Ebene. In der x y -Ebene liegen die x - und y -Achse hier so zuein-

ander, wie wir es bereits kennen; die positive x -Halbachse geht in die positive y -Halbachse über durch eine Drehung entgegen dem Uhrzeigersinn.

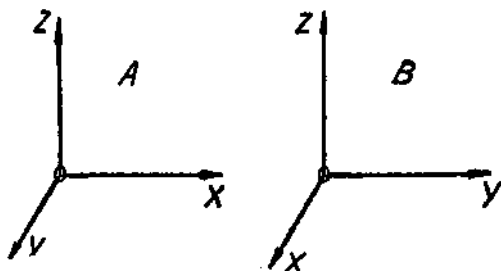


Fig. 145. Links- und Rechtskoordinatensystem

Die Diskussion einer Fläche im Raume ist im allgemeinen schwieriger als die, Untersuchung einer Kurve in der Ebene. In gewissen einfachen Fällen sind Analogieschlüsse möglich, die das Vorgehen sehr erleichtern. Ein paar solcher Fälle sollen zur Übung kurz durchgesprochen werden.

Einige ausgewählte Funktionen

$y = a$ bedeutet in der Ebene eine Parallele zur x -Achse (S. 21). Dieselbe Gleichung im Raume bedeutet aber etwas anderes. Sie ist hier die analytische Darstellung einer Ebene, die im Abstände a parallel zur xz -Ebene liegt. Jeder Punkt dieser Ebene hat unabhängig von seinem x - und z -Wert den gleichen y -Wert, nämlich a (Fig. 146).

$z = a$ bedeutet im Raume eine Ebene, die, wie Fig. 147 zeigt, im Abstände a parallel zur xy -Ebene liegt.

Welche Fläche wird im Raume durch die Gleichung

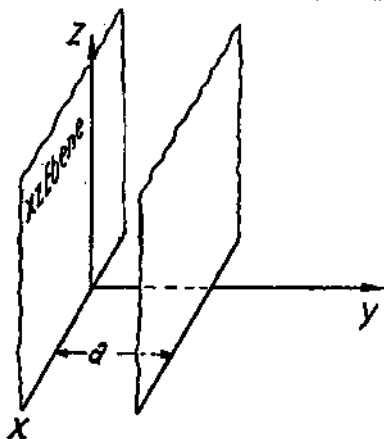
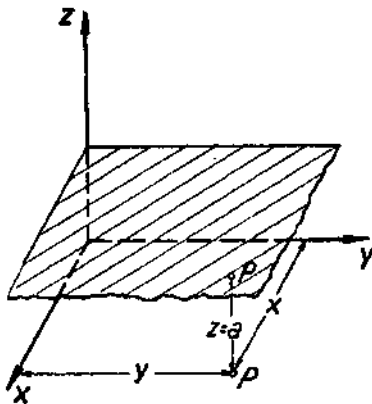
$$(78) \quad x^2 + y^2 + z^2 = r^2$$

beschrieben?

In der Ebene war $x^2 + y^2 = r^2$ die Gleichung eines Kreises um den Koordinatenursprung mit dem Radius r . Es ist nicht schwer zu vermuten, daß die Gl. (78) die Oberfläche einer Kugel bedeutet, die den Radius r hat und deren Mittelpunkt der Koordinatenursprung ist. Wir wollen das aber auch beweisen.

Es sei P ein Punkt der Kugeloberfläche (Fig. 148), dessen Abstand von der xy -Ebene z ist. In dem senkrecht schraffierten, rechtwinkligen Dreieck PBO (rechter Winkel durch $\square$ markiert) ist

$$r^2 = z^2 + d^2,$$

Fig. 146. Die Ebene $y = a$ Fig. 147. Die Ebene $z = \alpha$

und im Dreieck OAB , das in der xy -Ebene liegt, ist in entsprechender Weise

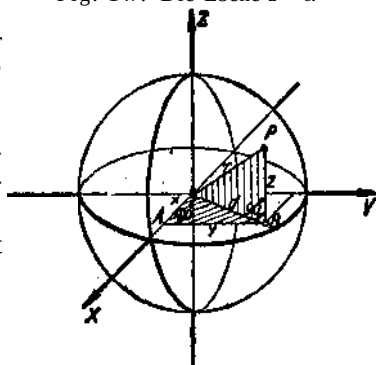
$$d^2 = x^2 + y^2.$$

Beide Gleichungen ergeben kombiniert die Gleichung der Kugeloberfläche.

In ganz entsprechender Weise läßt sich zeigen, daß

$$\frac{x}{a} + \frac{y}{b} + \frac{z}{c} = 1$$

die Gleichung einer Ebene ist, die auf den Koordinatenachsen, wie in Fig. 149 dargestellt, die Abschnitte a , b und c herauschneidet. Die Gleichung ist ganz analog der Abschnittsform der Geradengleichung in der Ebene (S. 29) gebildet.

Fig. 148. Die Kugeloberfläche
 $x^2 + y^2 + z^2 = r^2$

Schließlich wollen wir noch nach der Bedeutung der Gleichung

$$x^2 + y^2 = r^2$$

im Raume fragen.

In der Ebene bedeutete diese Gleichung einen Kreis mit dem Radius r um den Koordinatenursprung. Im Raume bedeutet sie eine Kreiszylinderfläche, die aus der xy -Ebene einen Kreis mit der Gleichung $x^2 + y^2 = r^2$ herauschneidet (Fig. 150). Da die z -Koordinate in der Gleichung der Kreiszylinderfläche nicht auftritt, bedeutet dies, daß die Fläche Punkte mit beliebigen z -Werten enthält.

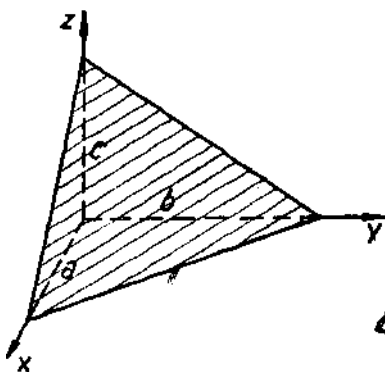


Fig. 149. Die Ebene

$$\frac{x}{a} + \frac{y}{b} + \frac{z}{c} = 1$$

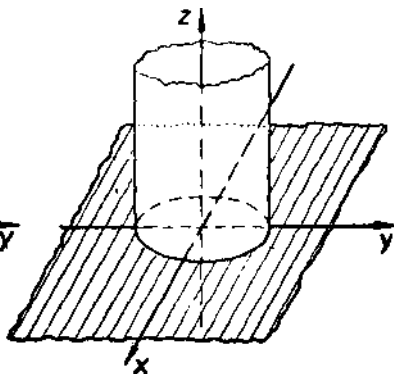


Fig. 150. Die Kreiszylinderfläche

$$x^2 + y^2 = r^2$$

Zeichnerische und modellmäßige Darstellung von Flächen

Schon die wenigen Beispiele lassen vermuten, daß die geometrische Darstellung von Funktionen zweier Veränderlichen nicht einfach ist. Wohl kann man von jedem noch so schlechten Zeichner erwarten, daß er nach einer vorgelegten Wertetabelle eine Kurve in der Ebene durch eingezeichnete Punkte hindurchlegen und damit eine Funktion einer Variablen graphisch darstellen kann. Wollte man in entsprechender Weise eine geometrische Darstellung von einer Funktion zweier Variablen geben, so müßte

man modellmäßig eine Fläche herstellen oder diese Fläche zeichnerisch (etwa perspektivisch oder z. B. in Parallelprojektion) wiedergeben.

Die zeichnerische Wiedergabe der Funktion

$$pV = R T, \quad T = \frac{pV}{R}$$

zeigt Fig. 151. Die Fläche, die ein sogenanntes hyperbolisches Paraboloid ist (teilweise dargestellt), ist als Begrenzungsfläche eines Modellkörpers gezeichnet.

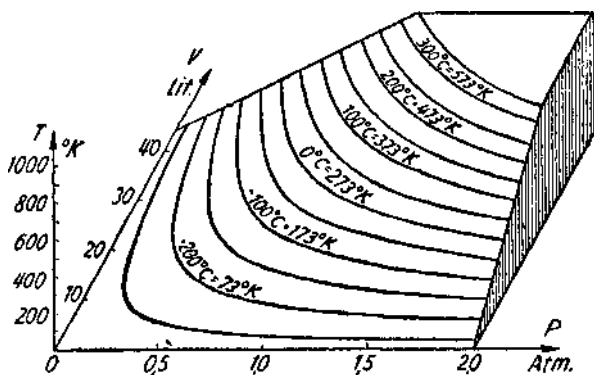


Fig. 151. Teildarstellung der Fläche $T = \frac{pV}{R}$

Die photographische Wiedergabe der Gipsmodelle zweier empirisch ermittelten Funktionen, die in der Theorie der Viskosität wässriger Lösungen starker Elektrolyte eine Rolle spielen, zeigt Fig. 152. Auch hier sind die fraglichen Flächen Begrenzungsflächen von Hilfskörpern.

Fig. 153 schließlich zeigt eine in der Photographie bedeutsame Funktion. Es handelt sich um die Abhängigkeit der Schwärzung einer photographischen Platte von der Lichtintensität und der Dauer der Belichtung in logarithmischer Darstellung bei Gültigkeit des Bunsen-Roscoeschen Gesetzes (S. 55). Diese Funktion wird durch eine Fläche dargestellt, die durch passendes Verbiegen einer Ebene, etwa eines Papierblattes, zu erhalten ist.

Im allgemeinen ist aber die Herstellung solcher Modellflächen recht umständlich und bringt keine besondere Vorteile gegenüber der tabellarischen oder analytischen Darstellung der Funktionen.



Fig. 152. Darstellung zweier Funktionen durch Gipsmodelle

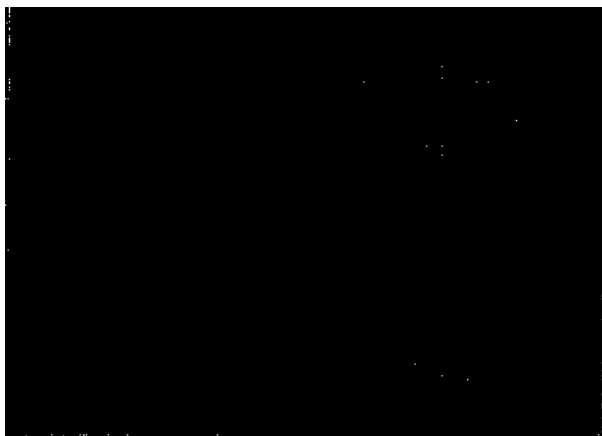


Fig. 153. Schwärzungsfläche einer Photoplatte bei Gültigkeit des Bunsen-Roscoesohen Gesetzes

Die graphische Darstellung einer Funktion einer Variablen durch eine Kurve in der Ebene hat zweierlei Sinn: erstens ist sie

weit übersichtlicher als jede andere und gestattet es, alle wesentlichen Eigenschaften der Funktion mit einem Blick zu übersehen, zweitens hat sie gegenüber der tabellarischen Darstellung den Vorteil, daß man, ohne interpolieren zu müssen, an der Kurve jeden Funktionswert sofort ablesen kann.

Dieser zweite Vorteil fällt bei der geometrischen Darstellung der Funktionen zweier Variablen fort, denn an einem Gipsmodell zum Beispiel lassen sich die Koordinaten eines Punktes der dargestellten Fläche nur sehr unbequem ablesen. Ist die Fläche dagegen wie in Fig. 151 zeichnerisch wiedergegeben, so ist das Ablesen der Koordinaten eines bestimmten Punktes durch die Verzerrung der Maßstäbe auch nur mit Schwierigkeiten möglich. Ihren einzigen Wert hat die modellmäßige Herstellung einer Fläche als Repräsentantin einer Funktion zweier Variablen in der Anschaulichkeit. Die wesentlichen Eigenschaften der Funktion können leicht überblickt werden, obgleich man damit natürlich nur ein qualitatives Bild vom Verhalten der Funktion erhält.

50. Darstellung durch eine Netztabel

Die Netztabel in rechtwinkligen Koordinaten

Denken wir uns die auf der Fläche $T = \frac{p \cdot V}{R}$ in Fig. 151 eingezeichneten Höhenlinien $T = \text{const}$ auf die pV -Eberie projiziert, so erhält man eine neue Darstellungsart einer Funktion zweier Variablen, die sogenannte. Netztabel (Fig. 154). Diese Art der Darstellung ist jedem bekannt von den Höhenschichtenkarten eines Geländes. Wir sind übrigens der Netztabel schon einmal begegnet, und zwar auf S. 12. Dort hatten wir die Darstellung einer Kurvenschar vor uns und sprachen von einem, jede einzelne Kurve charakterisierenden Parameter, einer Größe, die für jede Kurve einen konstanten Wert hatte. Dieser Parameter ist, sofern wir von vornherein räumlich denken, nichts weiter als eine dritte Koordinate.

Eine solche Netztabel ist recht bequem, aber nur solange, als die dritte, nach oben gehende Koordinate, in unserem Beispiel die Temperatur, Werte annimmt, für die die Höhenlinien ein-

gezeichnet sind. So findet man z.B. leicht, daß bei $T = 123^{\circ}\text{K}$ ($t = -150^{\circ}\text{C}$) und 0,4 Atmosphären Druck das Molvolumen eines idealen Gases 25 Liter beträgt. Will man jedoch bei gleichem Druck, aber einer Temperatur von -180°C ($T = 93^{\circ}\text{K}$) das Molvolumen ablesen, so stößt man auf Schwierigkeiten. Ebenso, wenn man sich die Frage vorlegt, welche Temperatur ein ideales

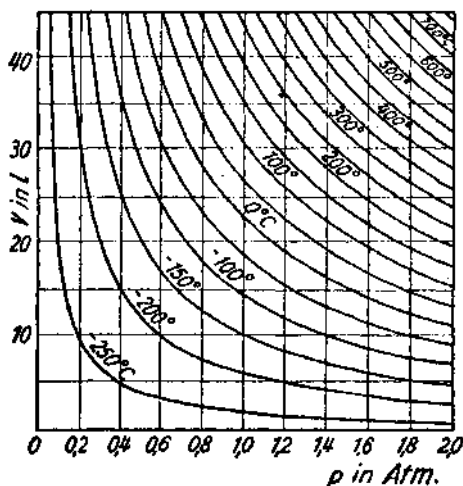


Fig. 154. Darstellung der Funktion $T = \frac{pV}{R}$ durch eine Netztafel

Gas hat, dessen Druck eine Atmosphäre beträgt und dessen Molvolumen 20 Liter ist. Die Punkte, die diese Zustände charakterisieren, liegen nämlich nicht auf einer der eingezeichneten Höhenlinien. Zur Erhöhung der Ablesegenauigkeit können die Niveaulinien natürlich dichter gezeichnet werden, dadurch leidet aber wiederum die Übersichtlichkeit der Netztafel.

Die Berechnung einer solchen Netztafel ist sehr einfach. In unserem Beispiel braucht man in der Gleichung $pV = RT$ für eine Anzahl fester T -Werte nur V als Funktion von p zu berechnen und die berechnete Kurvenschar auf Millimeterpapier aufzeichnen.

Die Netztabel auf Dreieckskoordinatenpapier

Eine besondere, speziell in der Chemie viel verwendete Art der graphischen Darstellung von Funktionen zweier Veränderlichen ist die Netztabel auf Dreieckskoordinatenpapier.

Dreieckskoordinaten verwendet man stets dann mit Vorteil, wenn man irgendeine Größe darstellen will, die eine Funktion der Zusammensetzung eines sogenannten ternären Gemisches ist. Ein solches, z. E. Äthanol-Methanol-Wasser, besteht aus drei Komponenten. Die Summe

der Prozentgehalte der drei Stoffe $x\% + y\% + z\%$ muß stets den Wert 100 haben. Der dritte Bestandteil ist daher durch Angabe der Prozentgehalte der beiden anderen Stoffe eindeutig festgelegt. Es sind also nur die Anteile zweier

Komponenten willkürlich wählbar, und daher haben wir es bei einer mit der Zusammensetzung variierenden Größe mit der Funktion von nur zwei Veränderlichen zu tun, obgleich drei Bestandteile vorliegen.

Beim Dreieckspapier, von dem die Fig. 155 schematisch ein Blatt zeigt, stellt jeder Punkt im Inneren des Dreiecks eine Mischung bestimmter Zusammensetzung dar auf Grund der besonderen Eigenschaften eines gleichseitigen Dreiecks. Die Dreieckskoordinaten des Punktes P : $x = PM$, $y = PN$ und $z = PO$, von P parallel den Dreiecksseiten gezogene Strecken, definieren eindeutig die Zusammensetzung des durch P dargestellten Gemisches. Das Gemisch enthält $x\%$ des Stoffes A, $y\%$ von B und $z\%$ von C. Die Punkte A, B, C stellen die reinen Komponenten dar. Die Dreieckskoordinaten genügen der an sie gestellten Forderung, daß $x + y + z = 100$ ist, denn man erkennt leicht, daß die Summe der drei Koordinaten gleich der Länge einer Dreiecksseite ist, die

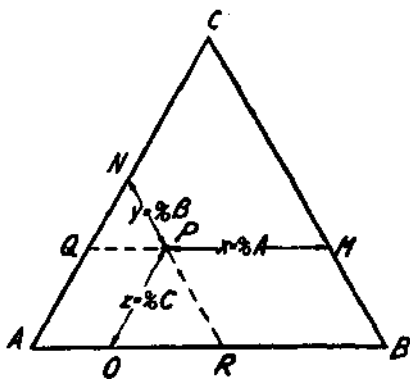


Fig. 155. Die Dreieckskoordinaten eines Punktes

man jederzeit in 100 Teile einteilen kann. Es ist nämlich

$$x = PM = RB,$$

$$z = PO = OR \text{ (als Seite des gleichseitigen Dreiecks } POR),$$

$$y = NP = PQ \text{ (als Seite im gleichseitigen Dreieck } NPQ).$$

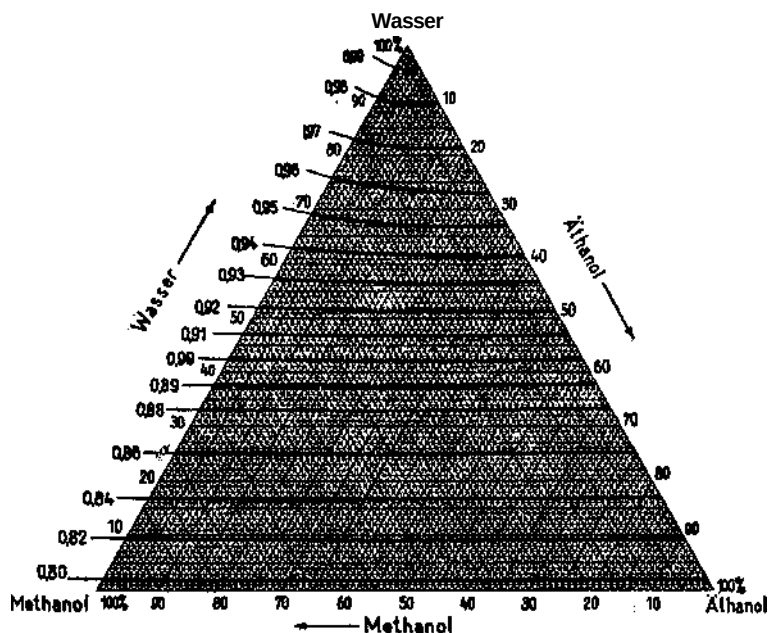


Fig. 150. Dichte von Gemischen aus Wasser, Äthanol und Methanol als Funktion der Zusammensetzung

Es ist aber

$$PQ = AO$$

und damit

$$x + y + z = BR + RO + OA = BA.$$

Über dem Grunddreieck ABC läßt sich nun die darzustellende Funktion entweder als Fläche im Raume aufbauen oder es lassen sich die Höhenlinien auf der Fläche in das Dreieck ABO herunterprojizieren. So erhält man dann eine Netztafel auf Dreieckspapier.

Fig. 156 zeigt eine solche Netztabel, in der die Dichte von ternären Gemischen Äthanol-Methanol-Wasser dargestellt ist. Alle Gemische, die durch Punkte dargestellt werden, die auf einer der eingezeichneten Kurven liegen, besitzen gleiche Dichte. Man sieht übrigens hieraus, daß die Zusammensetzung eines ternären Ge-

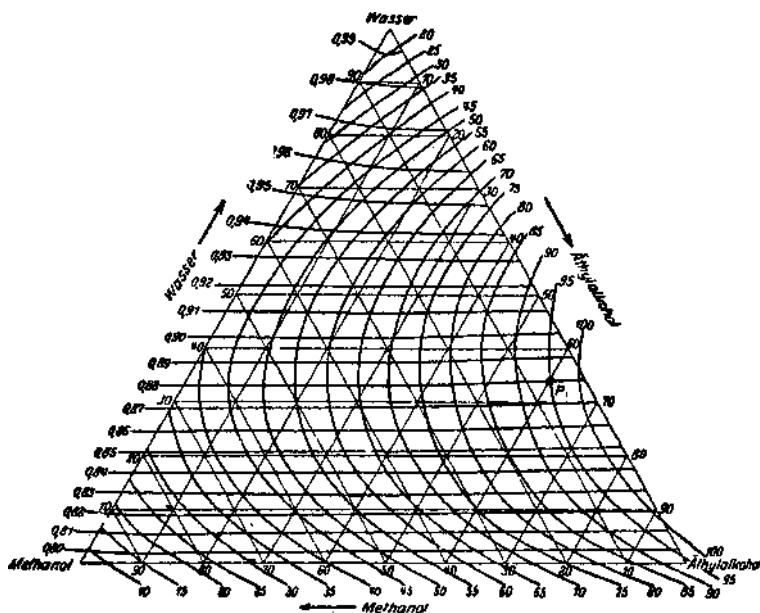


Fig. 157. Analyse eines ternären Gemisches durch Ermittlung der Dichte und des Brechungsquotienten

misches nicht durch Messung einer einzigen Größe, etwa der Dichte, ermittelt werden kann. Nimmt man aber noch eine zweite Größe hinzu, die ebenfalls Funktion der Gemischzusammensetzung ist, so läßt sich in der Regel durch Messung dieser beiden Größen eine Analyse des ternären Gemisches durchführen. In der Fig. 157 sind für das gleiche Mischungssystem die Dichte (gestreckte Kurven)- und der Brechungsquotient (stark gekrümmte Kurven) in Skalenteilen des Zeißsehen Eintauchrefraktometers dargestellt.

Die beiden Kurvensysteme überschneiden sich, und es lassen sich keine Gemischzusammensetzungen angeben, die in Dichte und Brechungsquotient übereinstimmen würden. Man entnimmt der Figur leicht, daß ein ternäres Gemisch von Äthanol-Methanol-Wasser, das eine Dichte $0,88 \text{ g/cm}^3$ und einen Brechungsquotienten, der 95 Skalenteilen des Eintauchrefraktometers entspricht, durch den Punkt P_1 dargestellt wird und damit eine Zusammensetzung von 60% Äthanol, 6% Methanol und 34% Wasser aufweist.

51. Darstellung durch eine Fluchtlinientafel

Allgemeines über Fluchtlinientafeln

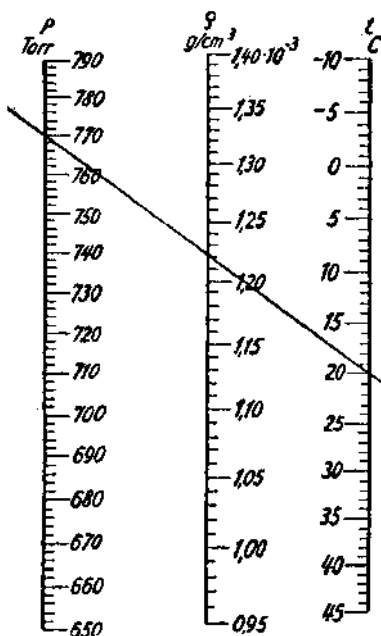


Fig. 158. Fluchtlinientafel für die Dichte der Luft als Funktion von p und t

Eine wesentlich größere Bedeutung als die Netztafeln haben die sogenannten Fluchtlinientafeln.

Die Darstellung von Funktionen zweier oder auch mehrerer Veränderlichen durch Fluchtlinien- oder Leitertafeln, die man auch als Nomogramme bezeichnet, ist noch nicht sehr alt, sie erfreut sich jedoch einer wachsenden Beliebtheit in Wissenschaft und Technik, weil die Leitertafel im Gegensatz zu der Netztafel keine wesentlichen Interpolationsschwierigkeiten aufweist.

Die Handhabung einer Leitertafel läßt sich am einfachsten am praktischen Beispiel erklären.

Fig. 158 zeigt die graphische Darstellung der Funktion

$$\rho = \frac{0,0012932}{1 + 0,00367 \cdot t} \cdot \frac{p}{760},$$

die wir bereits auf S. 303 tabellarisch dargestellt hatten, **durch**

eine Leitertafel. Auf drei in gleichen Abständen gezogenen parallelen Linien sind nach einem bestimmten, noch zu erläuternden Rechenverfahren drei Skalen für p , ϱ und t aufgetragen. Verbindet man durch Anlegen eines Lineales (am zweckmäßigsten ist ein durchsichtiges Lineal oder Dreieck) zwei Punkte, die auf den beiden äußeren Geraden liegen, miteinander, etwa 20°C und 770 Torr , so schneidet die Verbindungsgerade (die Fluchtlinie) die mittlere Skala bei dem Werte $\varrho = 1,220 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$. Dies ist dann die Luftdichte unter den angenommenen Bedingungen. So kann man zu jedem Wertepaar p , t die zugehörige Dichte ϱ ermitteln.

Diese Art der Darstellung hebt im Gegensatz zu der tabellarischen und der Darstellung durch eine Netztafel nicht die eine Größe als abhängige Veränderliche besonders hervor. Ist z. B. die Frage vorgelegt, bei welchem Druck trockene Luft bei -10°C eine Dichte von $1,240 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ hat, so legen wir durch die Punkte, welche diese Werte darstellen, eine Gerade und finden durch den Schnitt dieser Geraden mit der p -Leiter, nach genau dem gleichen Verfahren wie oben, den Wert $p = 701 \text{ Torr}$.

Die Anwendung einer Leitertafel ist also in jeder Hinsicht äußerst bequem.

Die eben besprochene Leitertafel mit drei Skalen auf geraden Linien, die in gleichen Abständen parallel zueinander gezogen sind, ist nur ein Spezialfall. So ist es z. B. durchaus nicht notwendig, daß die Abstände der Parallelen einander gleich sind. Die in Fig. 159 dargestellte Fluchtlinientafel gibt hierfür ein Beispiel. Es handelt sich bei dieser Tafel um die Darstellung der Funktion.

$$W = \frac{4\sigma}{\pi d^3}.$$

W bedeutet dabei den Widerstand eines 1 m langen Drahtes (in Ω/m) vom Durchmesser d ($\varnothing$) (in mm) und dem spezifischen Widerstand σ (in $\frac{\Omega \cdot \text{mm}^2}{\text{m}}$). Hierdurch wird uns nun die Frage vorgelegt nach dem Widerstand eines 1 m langen Drahtes vom Durchmesser 0,1 mm und $\sigma = 0,5 \frac{\Omega \cdot \text{mm}^2}{\text{m}}$ (Konstantan), so finden wir nach dem oben beschriebenen Verfahren einen Widerstand von 63 bis $64 \Omega/\text{m}$.

Wollen wir umgekehrt wissen, welchen spezifischen Widerstand ein Draht haben muß, um bei einem Durchmesser von 0,2 mm

einen Widerstand von $10\ \Omega$ pro Meter Länge zu besitzen, so verbinden wir die entsprechenden Punkte auf den beiden äußeren Skalen und finden $\sigma = 0,31$ bis $0,32 \frac{\Omega \cdot \text{mm}^2}{\text{m}}$, einen Wert, der etwa dem spezifischen Widerstand des Patentnickels entspricht.

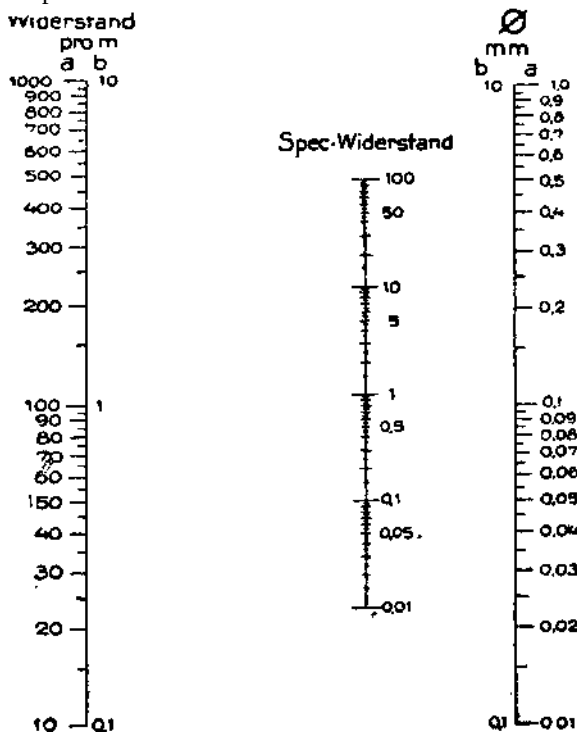


Fig. 159. Nomogramm zur Berechnung des Widerstandes von Drähten

Ist schließlich festzustellen, wie dick ein Platindraht sein muß, um bei $\sigma = 0,105 \frac{\Omega \cdot \text{mm}^2}{\text{m}}$ einen Widerstand von $1000\ \Omega/\text{m}$ aufzuweisen, so verbinden wir die entsprechenden Punkte der W- und o-Leitern und finden $d = 0,012\ \text{mm}$.

Tafel zur Ermittlung der Siedepunkte von normalen Paraffinkohlenwasserstoffen aus dem Dampfdruck bei beliebiger Temperatur bzw. zur Ermittlung der Dampftension bei gegebener Temperatur, falls der Siedepunkt bekannt ist. (Umgerechnet und konstruiert nach einer empirischen Formel von O. G. Wilson [Ind. and Engin. Chem. 1363 (1928)]):

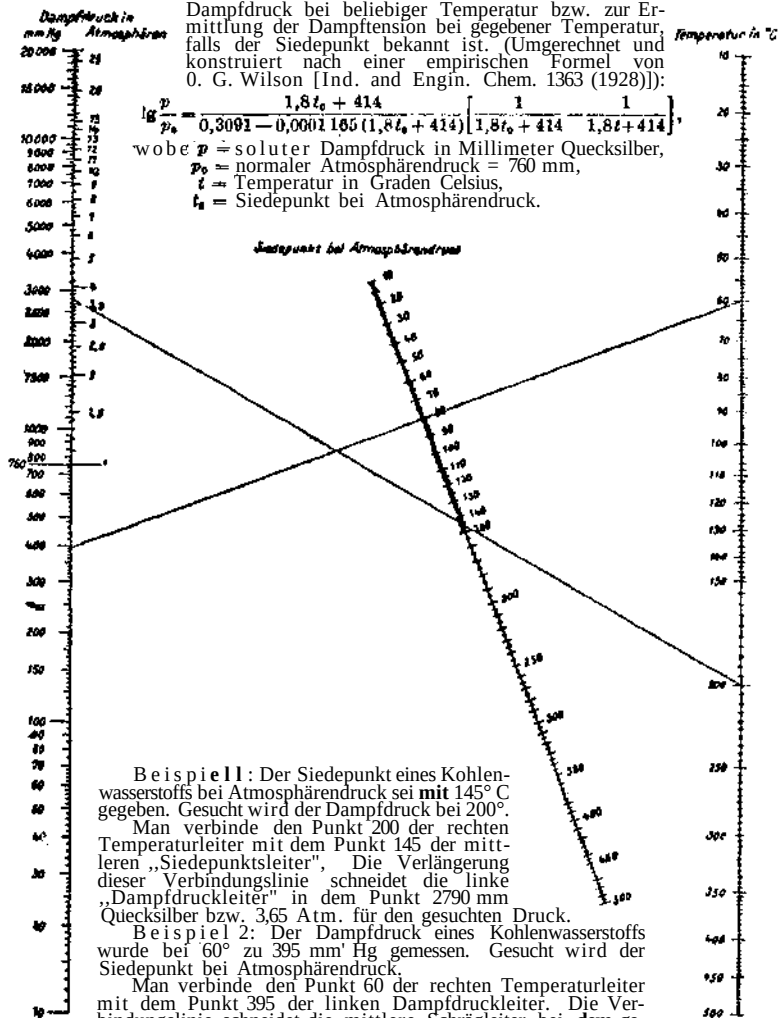
$$\lg \frac{p}{p_0} = \frac{1,8 t_0 + 414}{0,3091 - 0,0001165 (1,8 t_0 + 414)} \left[\frac{1}{1,8 t_0 + 414} - \frac{1}{1,8 t + 414} \right],$$

wobei p = soluter Dampfdruck in Millimeter Quecksilber,

p_0 = normaler Atmosphärendruck = 760 mm,

t = Temperatur in Graden Celsius,

t_0 = Siedepunkt bei Atmosphärendruck.



Beispiel 1: Der Siedepunkt eines Kohlenwasserstoffs bei Atmosphärendruck sei mit 145° C gegeben. Gesucht wird der Dampfdruck bei 200°.

Man verbinde den Punkt 200 der rechten Temperaturleiter mit dem Punkt 145 der mittleren „Siedepunktleiter“. Die Verlängerung dieser Verbindungslinie schneidet die linke „Dampfdruckleiter“ in dem Punkt 2790 mm Quecksilber bzw. 3,65 Atm. für den gesuchten Druck.

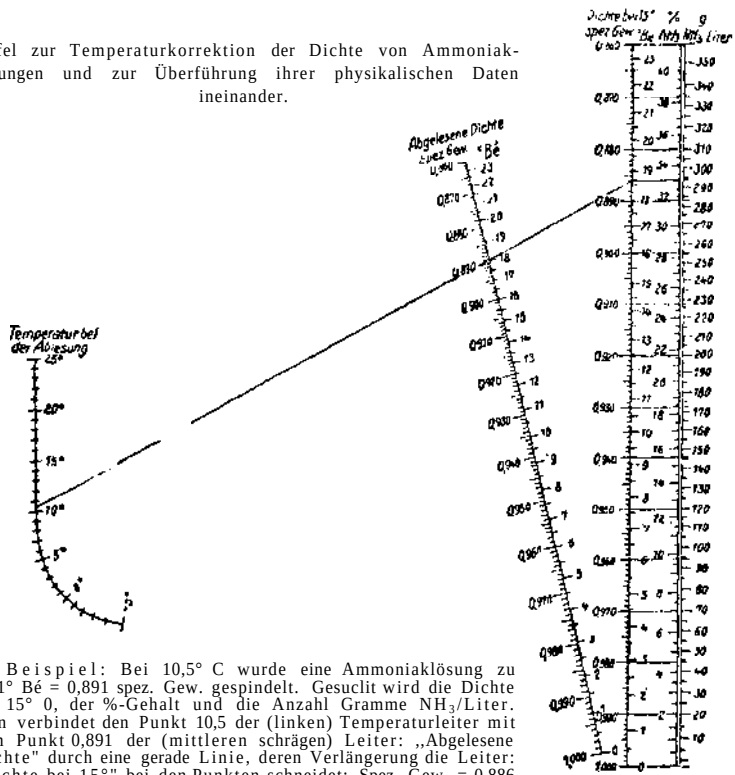
Beispiel 2: Der Dampfdruck eines Kohlenwasserstoffs wurde bei 60° zu 395 mm Hg gemessen. Gesucht wird der Siedepunkt bei Atmosphärendruck.

Man verbinde den Punkt 60 der rechten Temperaturleiter mit dem Punkt 395 der linken Dampfdruckleiter. Die Verbindungslinie schneidet die mittlere Schrägleiter bei dem gesuchten Siedepunkt 80° 0.

Fig. 160

Die Leitertafeln können bei komplizierteren Funktionen auch so berechnet sein, daß die Skalen auf nicht parallelen Geraden oder sogar auf gekrümmten Kurven liegen. Zwei solche Tafeln,

Tafel zur Temperaturkorrektur der Dichte von Ammoniaklösungen und zur Überführung ihrer physikalischen Daten ineinander.



Beispiel: Bei 10,5° C wurde eine Ammoniaklösung zu 18,1° Bé = 0,891 spez. Gew. gespindelt. Gesucht wird die Dichte bei 15° C, der %-Gehalt und die Anzahl Gramm NH_3 /Liter. Man verbindet den Punkt 10,5 der (linken) Temperaturleiter mit dem Punkt 0,891 der (mittleren schrägen) Leiter: „Abgelesene Dichte“ durch eine gerade Linie, deren Verlängerung die Leiter: „Dichte bei 15°“ bei den Punkten schneidet: Spez. Gew. = 0,886 (18,0° 36). Legt man durch diesen Punkt eine Horizontale, so schneidet diese die anderen Leitern bei den Punkten: %-Gehalt Ammoniak = 33,0%; Anzahl Gramm im Liter = 293 g.

Fig. 161.

die dem Werke „Taschenbuch für die anorganisch-chemische Großindustrie“ von Berl und Lunge entnommen sind, zeigen die Figg. 160 und 161. Es handelt sich dabei einerseits um die Bestimmung der Siedepunkte normaler Paraffinkohlenwasserstoffe

aus ihrem Dampfdruck bei beliebiger Temperatur und andererseits um die Ermittlung des NH_3 -Gehaltes von Ammoniaklösungen aus ihrer bei einer bestimmten Temperatur mit einer Senkspindel gemessenen Dichte.

Theorie der Fluchtlinientafel mit Paralleleitern

Wenn auch im Rahmen dieses Buches nicht auf die Berechnung von Leitertafeln in allen Einzelheiten eingegangen werden kann (es sei verwiesen auf das Buch: M. Pirani und I. Runge, „Graphische Darstellung in Wissenschaft und Technik“; Göschen 728 und die Artikelserie „Nomographie“ von O. Liesche in der „Chemischen Fabrik“, Jahrg. 1928 und 1929), so wollen wir doch den einfachsten Fall, die Berechnung einer Fluchtlinientafel mit drei parallelen Leitern, kurz besprechen,

Fig. 162 stelle schematisch eine Leitertafel mit drei parallelen Leitern I, II und III dar; die Abstände I bis III und III bis II nennen wir a bzw. b . Die Leitern werden geschnitten von einer Nullachse ABC , die nicht unbedingt rechtwinklig zu den Parallelen liegen muß, und einer Fluchtlinie EFG . Die Figur $AEGC$ ist ein Trapez, und die Längen der Strecken $EA = u$, $FB = w$ und $GC = v$ lassen sich zueinander in Beziehung setzen. Ziehen wir nämlich die Diagonale AG , so ist nach dem Strahlensatz ($w' = FH$, $w'' = HB$)

$$\frac{w'}{u} = \frac{b}{a+b} \quad \text{und} \quad \frac{w''}{v} = \frac{a}{a+b}$$

und damit

$$(79) \quad w' + w'' = w = \frac{b}{a+b} u + \frac{a}{a+b} v.$$

Auf den Geraden I, II und III mögen nun von der Nullachse ABC aus drei Funktionsleitern für die Funktionen f_1 , f_2 und f_3

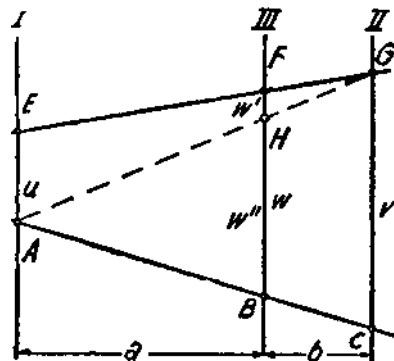


Fig. 162. Berechnung einer Fluchtlinientafel mit Paralleleitern

mit den Einheitslängen l_1 , l_2 und l_3 gezeichnet sein. Es ist dann

$$u = l_1 \cdot f_1, \quad v = l_2 \cdot f_2$$

und

$$w = l_3 \cdot f_3.$$

Setzen wir diese Beziehungen in Gl. (79) ein, so erhalten wir

$$(80) \quad l_3 \cdot f_3 = \frac{b}{a+b} l_1 \cdot f_1 + \frac{a}{a+b} l_2 \cdot f_2.$$

Werden die Einheitslängen so gewählt, daß

$$(81) \quad l_1 = l_3 \frac{a+b}{b} \quad \text{und} \quad l_2 = l_3 \frac{a+b}{a}$$

genommen werden, was uns freisteht, dann geht die Gl. (80) über in

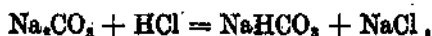
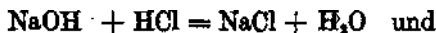
$$(82) \quad f_3 = f_1 + f_2.$$

Diese Gleichung bedeutet, daß, sofern man auf den beiden äußeren Parallelen zwei beliebige Funktionen unter Benutzung der nach (81) speziell gewählten Einheitslängen l_1 und l_2 durch Funktionsleitern darstellt und durch zwei Punkte auf diesen Parallelen — die bestimmte Funktionswerte f_1 und f_2 darstellen — eine Verbindungslinie legt, diese Gerade durch den Schnitt mit der dritten Parallelen die Summe von f_1 und f_2 anzeigt.

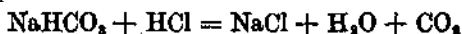
Nun wollen wir diese allgemeinen Sätze bei drei leichten praktischen Beispielen anwenden.

Berechnung einer einfachen Tafel mit gleichmäßig geteilten Leitern

In der Großindustrie ist es von Bedeutung, die Alkalität des Kesselspeisewassers von Dampfmaschinenanlagen zu überwachen, d. h. es ist notwendig, den Gehalt des Wassers an freiem Alkali (als Na_2O oder NaOH) neben Carbonat (Na_2CO_3) zu kennen. Mit technisch ausreichender Genauigkeit läßt sich das durch eine einzige Titration des Kesselwassers mit Salzsäure feststellen. Man titriert z. B. 200 cm³ Kesselwasser mit $\frac{n}{10}$ HCl und Phenolphthalein als Indikator bis zum Farbumschlag. Dabei gehen die Reaktionen vor sich:



wobei $x \text{ cm}^3$ Säure verbraucht werden. Gibt man nun Methylorange hinzu und titriert weiter, so zeigt nach einem weiteren Verbrauch von $y \text{ cm}^3$ Säure der Umschlag des Indikators das Ende der Reaktion



an. Die Anzahl der mg Carbonat im Liter Kesselwasser ist dann gegeben als

$$(83) \quad C = 53,0 y \text{ mg/l Na}_2\text{CO}_3$$

und der Gehalt an freiem Alkali durch die Gleichung

$$(84) \quad A = 20 (x - y) \text{ mg/l NaOH.}$$

A ist hiernach eine Funktion von x und y , die wir durch eine Leiter-tafel darstellen wollen.

Zur Darstellung einer Funktion zweier Variablen durch ein Nomogramm mit Parallelleitersystem mußte nach Gl. (82) f_3 als Summe zweier Funktionen

$$f_3 = f_1 + f_2$$

gegeben sein. Dies ist hier tatsächlich der Fall, denn es ist

$$A = 20 x - 20 y,$$

und diese Gleichung läßt sich auf die Form

$$20 x = A + 20 y$$

bringen. Damit erhalten wir

$$f_3 = 20 x, \quad f_1 = A \quad \text{und} \quad f_2 = 20 y.$$

Wir wählen ein äquidistantes Leitersystem, machen also $a = b$ und finden unter Benutzung der Gl. (81), daß zwischen den zu wählenden Einheitslängen die Beziehungen

$$(85) \quad l_1 = 2 l_3 \quad \text{und} \quad l_2 = 2 l_3$$

bestehen müssen. Die Einheitslängen, die bei der Zeichnung der Leitern für die Funktionen A und $20 y$ verwendet werden sollen, müssen also unter sich gleich und doppelt so groß wie die Einheitslänge für $20 x$ sein; anders ausgedrückt, müssen auf den Leitern drei lineare Teilungen für A (I), x (III) und y (II) so angebracht werden, daß der Maßstab auf der y -Leiter 20mal so groß wie auf der A -Leiter und doppelt so groß wie auf der x -Leiter ist.

Zum Aufzeichnen der Fluchtlinientafel nehmen wir, um uns das Zeichnen der Teilungen zu ersparen, einfach ein Blatt Millimeterpapier. Fig. 163 zeigt das so hergestellte Nomogramm.

Außer den drei Leitern für A , x und y , die zur Bestimmung von freiem Alkali dienen, kann man noch eine vierte Skala (C) anbringen, die zur Feststellung des Carbonatgehaltes dient. Nach Gl. (83) ist $C = 53 y$, und so braucht man neben der y -Skala nur eine weitere **anzubringen, die mit einem 63mal kleineren Maßstab**

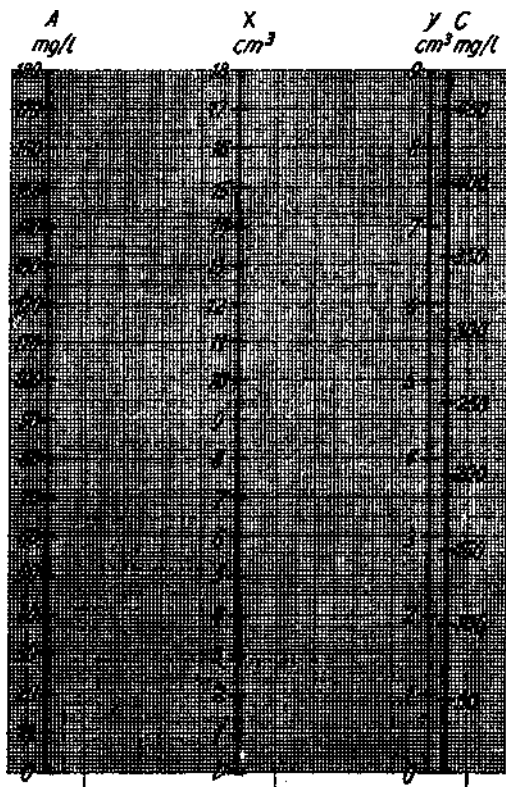


Fig. 163. Erstes Nomogramm zur Ermittlung der Alkalität von Kessel-speisewasser

gezeichnet ist, um zu jedem y -Wert den zugehörigen Wert C ermitteln zu können.

Es seien nun bei der ersten Teiltitration $8,7 \text{ cm}^3$ und bei der zweiten $3,5 \text{ cm}^3$ Säure verbraucht worden; wir lesen dann an der Tafel sofort ab, daß der NaOH-Gehalt des Kesselwassers $A = 104 \text{ mg/l}$ betragen hat **und** bestimmen den Carbonatgehalt

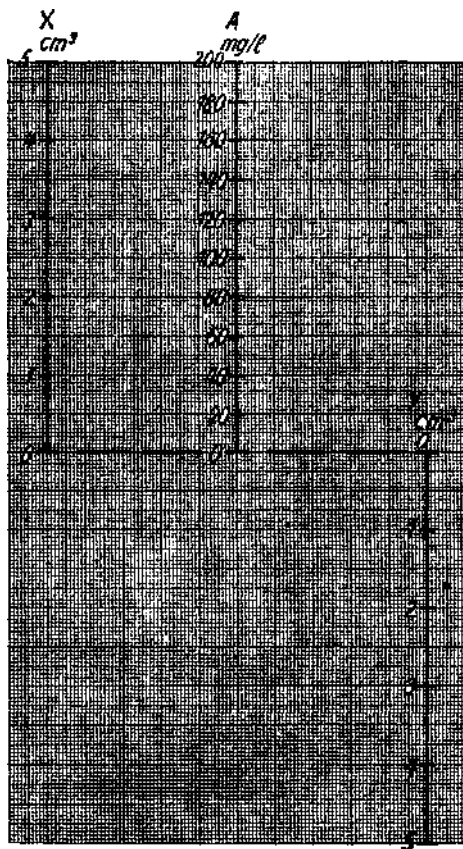


Fig. 164. Zweites Nomogramm zur Ermittlung der Alkalität von Kesselspeisewasser

durch waagerechten Übergang von dem Wert $y = 3,5$ zur O-Skala zu $C = 185 \text{ mg/l.}$ Ebenso finden wir z. B. für $x = 4,8 \text{ cm}^3$ und $y = 3,6 \text{ cm}^8$ einen Wert $A = 24 \text{ mg/l.}$

Es ist nun nicht unbedingt notwendig, zum Entwerfen der Fluchtlinientafel die Gl. (84) erst umzuformen. Die Bedingung $f_3 = f_1 + f_2$ läßt sich auch direkt durch sie erfüllen. Es ist dann

$$f_3 = A, \quad f_1 = 20 x \quad \text{und} \quad f_2 = -20 y.$$

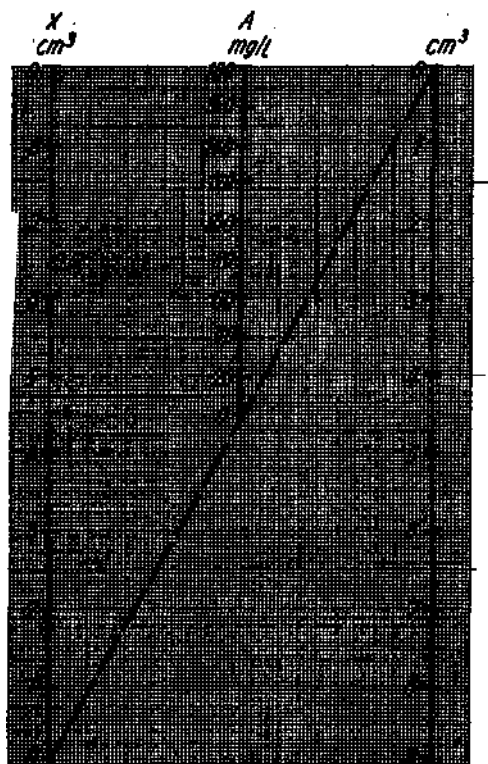


Fig. 165. Drittes Nomogramm zur Ermittlung der Alkalität von Kesselspeisewasser

Da für die Einheitslängen die oben angegebenen Beziehungen (85) auch jetzt gelten, läßt sich die Punktion $A = 20x - 20y$ auch so darstellen, daß man auf den drei Leitern I, III und II von der Nullachse aus lineare Teilungen für x , A und y anbringt, bei denen die Einheitslängen sich wie $1 : \frac{1}{40} : 1$ verhalten, wobei die y -Skala, wegen des negativen Vorzeichens bei $-20y$, von der Nullachse aus nach unten verläuft. Fig. 164 zeigt das so hergestellte Nomogramm. Man überzeuge sich, daß auch jetzt sich für $x = 4,8 \text{ cm}^3$ und $y = 3,6 \text{ cm}^3$ ein Wert $A = 24 \text{ mg/l NaOH}$ ergibt.

Auf S. 381 war erwähnt, es sei nicht notwendig, daß die Nullachse die Leitern rechtwinklig schneide; sie durfte ganz beliebig gelegt werden. Von dieser Tatsache können wir Gebrauch machen, um das letzte Nomogramm handlicher zu gestalten. Ziehen wir die Nullachse (gestrichelt gezeichnet) derart, wie es Fig. 165 zeigt, so können wir auf einem gleich großen Papier x - und y -Skalen, von doppelter Länge unterbringen, wodurch der Anwendungsbereich der Tafel wächst.

Tafeln mit logarithmisch geteilten Leitern

Der Fall, daß wir unsere Leitertafel mit linearen Teilungen herstellen können, ist natürlich nicht sehr häufig. Er ist die einfachste aller denkbaren Möglichkeiten.

Wir wollen nun eine Leitertafel berechnen, bei der wir logarithmische Teilungen verwenden werden.

Die Leistung eines elektrischen Gerätes, etwa eines Heizkörpers in einem Thermostaten, ist gegeben durch die Gleichung

$$(86) \quad N = \frac{U^2}{R},$$

wenn U die Klemmenspannung in Volt und R den Widerstand in Ohm bedeuten. Die Leistung N ergibt sich dann in Watt. N ist hiernach eine Funktion zweier Veränderlichen und wir wollen für diese Funktion eine Leitertafel entwerfen.

Wir formen die Gl. (86) um in

$$R \cdot N = U^2$$

und logarithmieren sie. Sie geht dann über in

$$\lg R + \lg N = 2 \lg U.$$

Damit haben wir unsere Gleichung auf die Form

$$f_1 + f_2 = f_3$$

gebracht mit

$$f_1 = \lg R, \quad f_2 = \lg N \quad \text{und} \quad f_3 = 2 \lg U.$$

Das bedeutet also, daß unsere Funktion $N = \frac{U^2}{R}$ eine Leiter-
tafel mit parallelen Leitern darstellbar ist, sofern wir logarith-
misch geteilte Skalen verwenden.

Wir wollen unsere Leitern wieder so zeichnen, daß die Par-
allelen I und III sowie II und III gleiche Abstände voneinander
haben. Wir wählen also $a = 6$. Damit erhalten wir für die Maß-
stäbe nach Gl. (81)

$$l_1 = 2 l_3 \quad \text{und} \quad l_2 = 2 l_3$$

oder

$$l_1 = l_2 \quad \text{und} \quad l_3 = \frac{l_1}{2} = \frac{l_2}{2}.$$

Die Strecken u , v und w auf den drei Parallelen waren definiert
als

$$u = l_1 \cdot f_1, \quad v = l_2 \cdot f_2 \quad \text{und} \quad w = l_3 \cdot f_3.$$

Sie werden in unserem Falle

$$u = l_1 \cdot \lg R, \quad v = l_1 \cdot \lg N \quad \text{und} \quad w = \frac{l_1}{2} \cdot 2 \lg U = l_1 \cdot \lg U.$$

Diese letzten Gleichungen sagen aus, daß wir mit beliebigem,
aber gleichem Maßstab (Länge der logarithmischen Einheit = l_1)
auf den beiden äußeren Geraden je eine logarithmische Teilung
für R und N und auf der mittleren Parallelen eine solche für U
anzubringen haben, um unsere gewünschte Fluchtlinientafel zu
erhalten. Da die Längeneinheit der drei logarithmischen Skalen
beliebig ist, brauchen wir uns die Teilungen nicht erst mit Hilfe
der Logarithmentafel zu entwerfen. Wir nähmen statt dessen ein
Blatt einfach logarithmischen Papires, das von links nach rechts
gleichmäßig, dagegen von unten nach oben logarithmisch geteilt
ist, und zeichnen auf diesem Papier unter Ausnutzung der auf-

gedruckten logarithmischen Teilung drei parallele Linien. Auf der Mittellinie lesen wir die Spannung U und an den beiden äußeren Geraden den Widerstand und die Leistung ab. Fig. 166 zeigt eine so hergestellte Fluchtlinientafel.

Nicht immer ist es natürlich wie in diesem Spezialfall, daß die drei Maßstäbe für die logarithmische Darstellung gleich genommen

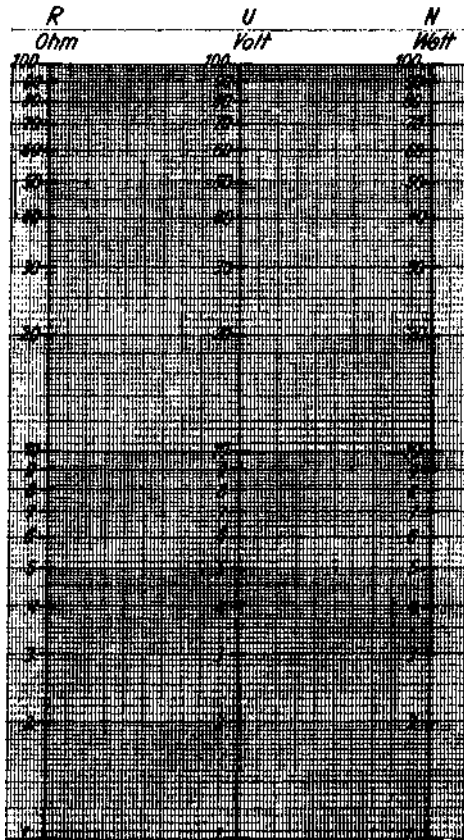


Fig. 166. Nomogramm zur Berechnung der Leistung in einem Gleichstromkreise

werden können. Stellt man z. B. das Ohmsche Gesetz $U = I \cdot R$ durch eine Fluchtlinientafel dar, bei der $a = b$ ist, so ist

$$\lg I + \lg R = \lg U$$

und damit

$$l_1 \cdot \lg I + l_1 \cdot \lg R = \frac{l_1}{2} \cdot \lg U,$$

d.h., daß U auf der mittleren Parallelen zwar auch logarithmisch aufgetragen werden soll, daß aber die die logarithmische Einheit darstellende Strecke hier nur halb so groß sein darf wie auf den Außenparallelen.

Um auch bei dieser Leitertafel das Zeichnen der Skalen zu vermeiden, schneidet man sich aus einem Blatt einfach logarithmischen Papiers einen 1 cm breiten Streifen aus und klebt ihn längs der Mittellinie eines anderen einfach logarithmischen Papiers auf, das aber mit doppelt so großer logarithmischer Einheit gedruckt ist.

Über die Größe der zu wählenden Einheitslängen entscheidet die gewünschte Ablesegenauigkeit.

Man erkennt übrigens leicht, daß eine Funktion zweier unabhängigen Variablen immer dann durch ein Nomogramm der oben beschriebenen Art mit logarithmischer Teilung auf Parallelleitern dargestellt werden kann, wenn die beiden in einer beliebigen Potenz auftretenden unabhängigen Variablen miteinander multipliziert oder durcheinander dividiert werden sollen. Es läßt sich dann das Produkt oder der Quotient in eine Summe oder Differenz zweier Logarithmen durch Logarithmieren der Funktionsgleichung überführen und damit die erforderliche Beziehung $f_1 + f_2 = f_3$ erhalten.

2. KAPITEL

Differentiation

62. Partielle Differentiation und das totale Differential

Die ersten partiellen Differentialquotienten.

Das totale Differential.

Wir wollen uns die Frage vorlegen: um welchen Betrag dz ändert sich eine Funktion zweier Veränderlichen $z = f(x, y)$, wenn sich

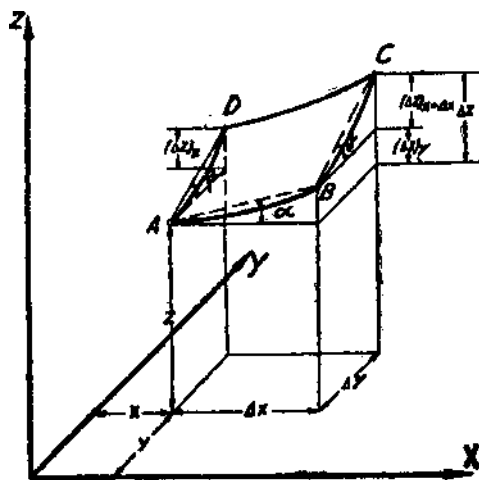


Fig. 167.

die beiden unabhängigen Variablen um gewisse kleine Beträge dx bzw. dy vergrößern oder verkleinern; z. B. welche Änderung tritt beim Molvolumen $V = \frac{RT}{p}$ eines idealen Gases ein, wenn gleich.

zeitig Druck und Temperatur um kleine Beträge geändert werden. Mathematisch handelt es sich um die Frage nach der Differentiation einer Funktion zweier unabhängigen Variablen.

Es sei in Fig. 167 ein kleines Stück $ABCD$ einer Fläche abgebildet, die die Funktion $z = f(x, y)$ in rechtwinkligen räumlichen Koordinaten darstellt.

Wie ändert sich nun der Wert von z , wenn wir vom Punkte A aus zu einem Nachbarpunkte übergehen? Bei einer Kurve in ebenen rechtwinkligen Koordinaten haben wir uns dieselbe Frage auf S. 37 vorgelegt. Da war die Lösung insofern einfach, als sämtliche Nachbarpunkte auf der Kurve lagen und zu einem bestimmten Δx auch ein bestimmtes Δy gehörte. Hier sind die Verhältnisse komplizierter, denn in der Umgebung von A gibt es auf der ganzen Fläche Punkte, die A benachbart sind, und der Funktionszuwachs Δz ist abhängig von der Richtung, in der wir unsere Wanderung auf der Fläche vornehmen.

Man kann z. B. den Nachbarpunkt so wählen, daß sich bei der Wanderung von A aus die y -Koordinate nicht ändert. Wir bewegen uns dann auf der Schnittkurve der Fläche $z = f(x, y)$ mit der Ebene $y = \text{const}$, die teilweise durch den Bogen AB dargestellt sei. Der Zuwachs $(\Delta z)_y$ (diese Schreibweise soll andeuten, daß y während der Berechnung des Zuwachses konstant gehalten werden soll) ist, wie der Figur entnommen werden kann,

$$(\Delta z)_y = \operatorname{tg} \alpha \cdot \Delta x = \left(\frac{\Delta z}{\Delta x} \right)_y \cdot \Delta x,$$

ganz entsprechend unseren Überlegungen bei den Funktionen einer Veränderlichen. Wir haben jetzt auch nur eine Veränderliche, weil wir die zweite willkürlich festhalten. Ebenso finden wir, daß der Zuwachs $(\Delta z)_x$ bei Wanderung von A nach D , bei konstant gehaltenem y , gegeben ist als

$$(\Delta z)_x = \operatorname{tg} \beta \cdot \Delta y = \left(\frac{\Delta z}{\Delta y} \right)_x \cdot \Delta y,$$

wenn β einen Winkel bedeutet, der in entsprechender Weise wie α (nur am Bogen AD statt am Bogen AB gezeichnet) definiert ist.

Läßt man nun die Punkte B und D beliebig nahe an A herankommen, geht also zur Grenze über, dann gehen Δx und Δy in

die Differentiale dx und dy über, und aus den Differenzenquotienten $e \left(\frac{\Delta z}{\Delta x} \right)_y$ und $d \left(\frac{\Delta z}{\Delta y} \right)_x$ werden die Differentialquotienten $\left(\frac{dz}{dx} \right)_y$ und $\left(\frac{dz}{dy} \right)_x$. Diese Differentialquotienten, die unter der speziellen Annahme des Konstanthaltens von y bzw. x gebildet werden, nennt man partielle Differentialquotienten, deren Natur man durch besondere Schreibweise noch hervorhebt. Man schreibt sie mit rundem ∂ , also $\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y$ und $\left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x$, wobei man die Klammern und die kleinen Indizes auch fortlassen kann, also einfach $\frac{\partial z}{\partial x}$ und $\frac{\partial z}{\partial y}$. Die erste Schreibweise wird in der Thermodynamik bevorzugt.

Der allgemeinste und wichtigste Fall für die Wanderung auf der Fläche $z = f(x, y)$ ist die zu einem Punkte C; dabei wird also sowohl x als auch y geändert. Hierbei erfährt die Funktion einen Zuwachs Δz , der aus zwei Anteilen zusammengesetzt gedacht werden kann. Wir wandern nämlich nach C nicht auf dem kürzesten Wege von A aus, sondern auf den Bogenstücken AB und anschließend BC. Während der ersten Teilwanderung bleibt y konstant, bei der zweiten x . Damit wird, wie aus Fig. 167 ersichtlich

$$\Delta z = \operatorname{tg} \alpha \cdot \Delta x + \operatorname{tg} \gamma \cdot \Delta y = \left(\frac{\Delta z}{\Delta x} \right)_y \cdot \Delta x + \left(\frac{\Delta z}{\Delta y} \right)_{x+\Delta x} \cdot \Delta y.$$

Dabei ist zunächst $\operatorname{tg} \gamma$ nicht identisch mit $\operatorname{tg} \beta$. Geht man nun zur Grenze über, läßt also Δx und Δy nach Null gehen, wodurch der Punkt C nach A wandert, so gehen die Differenzen in Differentiale über und die Differenzenquotienten in die partiellen Differentialquotienten, so daß wir erhalten

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \cdot dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \cdot dy,$$

— weil gleichzeitig auch $\operatorname{tg} \gamma$ dem Werte $\operatorname{tg} \beta$ zustrebt — oder, einfacher geschrieben,

$$dz = \frac{\partial z}{\partial x} dx + \frac{\partial z}{\partial y} dy.$$

dz nennt man das totale, exakte oder vollständige Differential der Funktion z . Da $\frac{\partial z}{\partial x}$ und $\frac{\partial z}{\partial y}$ i o n e n von x und y sind, ist das totale Differential in allgemeiner Form als

$$dz = M(x, y) dx + N(x, y) dy$$

gegeben.

In ganz entsprechender Weise ist für eine Funktion dreier unabhängigen Variablen $u = f(x, y, z)$ das totale Differential

$$du = \frac{\partial u}{\partial x} dx + \frac{\partial u}{\partial y} dy + \frac{\partial u}{\partial z} dz.$$

Diesen Zuwachs du kann man nicht mehr anschaulich an einer Fläche darstellen.

An einigen abstrakten Zahlenbeispielen wollen wir nun das partielle Differenzieren üben. Es sei

$$z = 2x^2 + y^3,$$

dann ist

$$\frac{\partial z}{\partial x} = 4x + 0 \quad (y \text{ soll während der Differentiation als Konstante betrachtet werden!})$$

und

$$\frac{\partial z}{\partial y} = 0 + 3y^2 \quad (x \text{ soll jetzt konstant gehalten werden!}).$$

Entsprechend finden wir für

$$z = 3xy^2,$$

$$\frac{\partial z}{\partial x} = 3y^2, \quad \frac{\partial z}{\partial y} = 6xy,$$

schließlich für

$$z = e^{xy} + y \cdot \sin x,$$

$$\frac{\partial z}{\partial x} = y e^{xy} + y \cdot \cos x, \quad \frac{\partial z}{\partial y} = x e^{xy} + \sin x.$$

Anschließend betrachten wir einige Anwendungen der partiellen Differentiation in der Thermodynamik.

Anwendungsbeispiele

Differenz der Molwärmen eines idealen Gases. Ein Körper läßt sich bekanntlich unter verschiedenen Bedingungen erwärmen.

z. B. so, daß während des Erwärmens der äußere Druck konstant bleibt; aber die Erhitzung kann auch so vorgenommen werden, daß sich das Volumen des Körpers dabei nicht ändert. Man spricht dann von der spezifischen Wärme bzw. Molwärme bei konstantem Druck c_p bzw. C_p oder bei konstantem Volumen von den entsprechenden Größen c_v bzw. C_v . C_p ist dabei größer als C_v .

Für die Differenz der beiden Molwärmen ergibt sich aus thermodynamischen Überlegungen

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$ und $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ sind dabei aus der Zustandsgleichung des untersuchten Körpers zu berechnen. Der Druck p ist dabei als Funktion des Molvolumens V und der absoluten Temperatur T , V als Funktion von p und T gedacht.

Um die beiden partiellen Differentialquotienten ausrechnen zu können, muß man die Zustandsgleichung kennen.

Wenn man C_p und C_v für ein ideales Gas findet, so ist

$$pV = RT \quad \text{oder} \quad p = \frac{RT}{V} \quad \text{und} \quad V = \frac{RT}{p}.$$

Damit wird

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V} \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p}$$

und die Differenz der Molwärmen ist

$$C_p - C_v = T \cdot \frac{R}{V} \cdot \frac{R}{p} = \frac{R^2 T}{pV}.$$

Wegen $pV = RT$ folgt

Die Differenz der Molwärmen eines idealen Gases ist gleich der Gaskonstanten!

Abhängigkeit der inneren Energie eines Gases vom Volumen. Die innere Energie eines Körpers ist im allgemeinen eine Funktion von V und T . In der Thermodynamik wird gezeigt (siehe auch S. 374), daß die Änderung der inneren Energie U eines Körpers bei Änderung seines Volumens, aber Konstanthaltung der Temperatur,

mit dem Druck, der Temperatur und dem partiellen Differentialquotienten des Druckes nach der Temperatur nach der Gleichung

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

zusammenhängt.

Wir wollen diese Größe für ein ideales und ein reales Gas, dessen Zustand durch die van der Waalssehe Gleichung beschrieben wird, berechnen.

Beim idealen Gase ist

$$p = \frac{RT}{V}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V},$$

damit

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \frac{R}{V} - p = p - p = 0.$$

Das bedeutet, daß die innere Energie eines idealen Gases unabhängig vom Molvolumen ist. Läßt man nämlich ein ideales Gas aus einem Behälter ins Vakuum überströmen, vergrößert damit also sein Volumen, ohne daß das Gas dabei eine Arbeit leistet, so findet kein Wärmeaustausch mit der Umgebung statt. (Überströmungsversuch von Gay-Lussac.)

Läßt man jedoch ein van der Waalssches Gas sich in gleicher Weise ausdehnen, so ist jetzt

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT,$$

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2},$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V - b}$$

und damit

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \cdot \frac{R}{V - b} - p = T \cdot \frac{R}{V - b} - \frac{RT}{V - b} + \frac{a}{V^2} = \frac{a}{V^2}.$$

Die innere Energie nimmt also bei einem van der Waalsschen Gas bei Vergrößerung des Volumens, aber dabei konstanter Temperatur, zu.

Joule-Thomson-Effekt. Joule und Thomson ließen im Jahre 1853 ein Gas in einem engen, gegen Wärmeverluste geschützten Holzrohr durch einen schwer durchlässigen Wattenpfropfen von einem kleineren Volumen auf ein größeres expandieren. Sie beobachteten dabei eine Temperaturänderung des Gases. Die theoretische Durchrechnung dieses sogenannten Joule-Thomson-Effektes ergibt, daß mit einer kleinen Druckänderung Δp des Gases (genau genommen dp) eine Temperaturänderung ΔT (eigentlich dT) verbunden ist, die sich aus der Gleichung

$$\Delta T = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V}{C_p} \cdot \Delta p$$

berechnet.

Um ΔT ausrechnen zu können, muß man für das betreffende Gas den partiellen Differentialquotienten $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ bestimmen. Man sieht sofort, daß ein ideales Gas keinen Joule-Thomson-Effekt aufweist, denn es ist

$$V = \frac{R T}{p}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p}$$

und damit

$$\Delta T = \frac{T \cdot \frac{R}{p} - V}{C_p} \cdot \Delta p = \frac{V - V}{C_p} \cdot \Delta p = 0.$$

Ein van der Waalssches Gas dagegen zeigt den Effekt. Zur Bestimmung von $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ lösen wir die van der Waalssche Gleichung nach V auf. Um die Rechnung zu vereinfachen, nehmen wir die auf S. 198 berechnete Näherungsform der Gleichung

$$(87) \quad V = \frac{R T}{p} - \frac{a}{R T} + b,$$

damit wird

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p} + \frac{a}{R T^2}$$

und

$$\Delta T = \frac{T \left(\frac{R}{p} + \frac{a}{R T^2} \right) - V}{C_p} \cdot \Delta p = \frac{\frac{R T}{p} + \frac{a}{R T} - V}{C_p} \cdot \Delta p.$$

Für $\frac{RT}{p} - V$ setzen wir aus Gl. (87) $\frac{a}{RT} - b$ ein und erhalten

$$\Delta T = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{C_p} \cdot \Delta p.$$

Man sieht sofort, daß beim Entspannen eines Gases (Δp negativ) eine Abkühlung oder Erwärmung eintreten kann, je nachdem, ob $\frac{2a}{RT} - b$ positiv oder negativ ist. Bei tiefen Temperaturen ist der Zähler positiv, das Gas kühlt sich bei Expansionen ab, bei hohen Temperaturen dagegen ist der Wert von $\frac{2a}{RT} - b$ negativ und die mit der Expansion verbundene Temperaturänderung ist positiv. Bei der sogenannten Inversionstemperatur

$$T_i = \frac{2a}{Rb}$$

ist $\frac{2a}{RT_i} - b = 0$, Wert Null, und es tritt kein Effekt auf.

Der Joule-Thomson-Effekt wird technisch zur Verflüssigung von Gasen durch die Abkühlung bei Expansion im Linde-Verfahren ausgenutzt.

Überlagerung Meiner Wirkungen. Das totale Differential gibt uns an, wie sich eine Funktion z ändert, wenn die unabhängigen Variablen x und y gleichzeitig verändert werden. So ändert sich z. B. der Druck eines Gases, wenn dessen Temperatur und Molvolumen geändert werden, nach der Gleichung

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV.$$

Haben wir es mit einem idealen Gase zu tun, so ist

$$p = \frac{RT}{V} \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V}, \quad \text{sowie} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{V^2}.$$

Damit wird

$$(88) \quad dp = \frac{R}{V} dT - \frac{RT}{V^2} dV.$$

Der physikalische Sinn dieser Gleichung ist der, daß zwei kleine Wirkungen sich überlagern. Die positive Temperaturänderung dT bedingt eine Druckerhöhung, eine gleichzeitige Volumenver-

größerung um den Betrag dV führt, des negativen Vorzeichens von $\frac{RT}{V^2}$ wegen, zu einer Druckverminderung. Prozentual wirken sich Druck- und Temperaturänderung gleich aus, denn dividieren wir die Gl. (88) durch $p = \frac{RT}{V}$, so folgt

$$\frac{dp}{p} = -\frac{\frac{R}{V}}{\frac{RT}{V}} dT - \frac{\frac{RT}{V^2}}{\frac{RT}{V}} dV = -\frac{dT}{T} - \frac{dV}{V}.$$

Der Einfluß von Meßfehlern auf eine aus Meßwerten abgeleitete Größe. Das totale Differential einer aus mehreren Meßwerten sich ableitenden Größe ist, ganz entsprechend den Überlegungen von S. 49, in guter Näherung der absolute Fehler der abgeleiteten Größe, der als Folge der Meßfehler entsteht.

Bei der relativen Zähigkeitsmessung nach Poiseuille ist die Zähigkeit

$$\eta = A \cdot s \cdot t,$$

wenn A eine Apparaturkonstante, s das spezifische Gewicht der untersuchten Flüssigkeit und t ihre Ausströmzeit aus dem Viskosimeter bedeuten. Wird s mit einem Fehler Δs und t mit einem Fehler Δt gemessen, so addieren sich bei Berechnung von η die relativen Fehler, denn es ist

$$d\eta = \left(\frac{\partial \eta}{\partial s}\right)_t ds + \left(\frac{\partial \eta}{\partial t}\right)_s dt = A \cdot t \cdot ds + A \cdot s \cdot dt,$$

$$\frac{d\eta}{\eta} = \frac{ds}{s} + \frac{dt}{t}$$

und damit in guter Näherung

$$\frac{\Delta \eta}{\eta} \approx \frac{\Delta s}{s} + \frac{\Delta t}{t}.$$

Ein Fehler von je 1% bei der s - und t -Messung hat also 2% Fehler bei η zur Folge.

Bei der absoluten Zähigkeitsmessung ist η gegeben durch die Gleichung (vgl. S. 301)

$$\eta = \frac{\pi}{8} \cdot \frac{t}{v} \cdot (p_2 - p_1) \cdot \frac{r^4}{l}$$

Wie wirkt sich ein Meßfehler bei der Bestimmung der Daten der Kapillarröhre (r und l) aus?

Alle Größen außer r und l sind konstant, also

$$\eta = C \cdot \frac{r^4}{l},$$

$$d\eta = \left(\frac{\partial \eta}{\partial r}\right)_l dr + \left(\frac{\partial \eta}{\partial l}\right)_r dl = C \cdot \frac{4r^3}{l} dr - C \cdot \frac{r^4}{l^2} dl,$$

$$\frac{d\eta}{\eta} = 4 \frac{dr}{r} - \frac{dl}{l}$$

und damit angenähert

$$\frac{\Delta \eta}{\eta} \approx 4 \frac{\Delta r}{r} - \frac{\Delta l}{l}.$$

Da man bei einem zufälligen Fehler nicht weiß, ob er positiv oder negativ ausfällt, spielt das negative Vorzeichen bei $\frac{\Delta l}{l}$ für die Fehlerbestimmung von η keine Rolle. Kann man also r und l nur so genau messen, daß man einen Fehler von je 1% zulassen muß, so ist damit η mit einer Unsicherheit von 5% behaftet.

Dieselben Überlegungen gelten entsprechend auch für die Fehlerfortpflanzung bei der rechnerischen Bestimmung von Größen, die von mehr als zwei Variablen abhängen.

Eine Beziehung zwischen partiellen Differentialquotienten

Ist z eine Funktion von x und y , so ist natürlich auch y eine Funktion von x und z und entsprechend x eine Funktion von y und z . Daher sind die partiellen Differentialquotienten

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y, \quad \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z$$

nicht unabhängig voneinander. Wir wollen das am speziellen Beispiel einer Zustandsgleichung beweisen.

Es sei also

$$p = f(v, T).$$

Daraus ergibt sich das totale Differential dp zu

$$(89) \quad dp = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dT$$

Bei einem isobaren Prozeß ist p unveränderlich, also $dp = 0$. Daher wird bei gleichzeitiger Division der Gl. (89) durch dT

$$0 = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

Der partielle Differentialquotient $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ tritt statt $\frac{dv}{dT}$ auf, weil es sich um Änderungen des Volumens und der Temperatur bei konstantem Druck handeln soll. Damit wird

$$(90) \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = - \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T}$$

oder in allgemeiner Schreibweise für eine Funktion $z = f(x, y)$

$$\frac{\partial x}{\partial y} = - \frac{\frac{\partial z}{\partial y}}{\frac{\partial z}{\partial x}}$$

Differenz der Molwärmen. Der isobare kubische Ausdehnungskoeffizient α ist die relative Volumenänderung eines Körpers pro Grad Temperaturerhöhung bei konstantem Druck, bezogen auf das Volumen bei 0°C , also

$$\alpha = \frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p;$$

die isotherme Kompressibilität κ ist definiert als die auf das jeweilige Volumen bezogene Volumenänderung pro Atmosphäre Druck-erhöhung bei konstanter Temperatur:

$$\kappa = - \frac{1}{v} \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$$

Weil v mit wachsendem p abnimmt, κ aber positiv gezählt wird, tritt hier das negative Vorzeichen auf.

In der Thermodynamik wird abgeleitet, daß für die Differenz der Molwärmen die Gleichung

$$(91) \quad C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

gilt.

Wegen der Verkopplung der in Gl. (91) auftretenden partiellen Differentialquotienten durch die Beziehung (90), läßt sich auch schreiben:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T}.$$

Damit wird

$$C_p - C_v = -T \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^2}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T}$$

und unter Berücksichtigung der Definitionsgleichungen für α und κ folgt

$$C_p - C_v = T \frac{\alpha^2 v^2}{\kappa v}$$

Bei festen und flüssigen Körpern ist v praktisch gleich v_0 und damit wird

$$C_p - C_v = T \frac{\alpha^2 v_0}{\kappa}.$$

Indirekte Berechnung eines partiellen Differentialquotienten. Die in Gl. (90) angegebene Beziehung läßt sich auch mit Vorteil dann verwenden, wenn ein partieller Differentialquotient nur umständlich berechnet werden kann.

Soll z. B. für ein van der Waalssches Gas $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ ausgerechnet werden, was beim Joule-Thomson-Effekt (8. 337) erforderlich war, so stößt man auf Schwierigkeiten, weil V sich nur schwer als explizite Funktion von p und T darstellen läßt. Nun können wir $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ aus $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ und $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$ ermitteln.

Es ist

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2},$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}$$

und damit nach Gl. (90)

$$(92) \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\frac{\frac{R}{V-b}}{-\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}} = \frac{\frac{RT}{V-b}}{\frac{RT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^3}} = \frac{p + \frac{a}{V^2}}{\frac{RT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^3}}.$$

Aus der angenäherten Gleichung erhielten wir (S. 337)

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} + \frac{a}{RT^2}.$$

Beide Ergebnisse müssen natürlich bis auf kleine Glieder übereinstimmen. Vernachlässigt man b gegen V , so erhält man aus Gl. (92)

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{p + \frac{a}{V^2}}{\frac{RT^2}{V^2} - \frac{2a}{V^3}} = \frac{p + \frac{a}{V^2}}{\frac{RT^2}{V^2} \left(1 - \frac{2a}{RTV}\right)}$$

In der Klammer können wir $\frac{2a}{RTV}$ gegen 1 vernachlässigen und

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{p}{RT^2} + \frac{a}{RT^3}$$

oder, wenn wir in Näherung $\frac{p}{RT^2} V^2$ aus der idealen Gasgleichung ausrechnen und in Gl. (93) einsetzen,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} + \frac{a}{RT^2}.$$

53. Höhere partielle Differentialquotienten

Eine Funktion $z = f(x, y)$ hat, wie wir gesehen haben, zwei erste partielle Differentialquotienten $\frac{\partial z}{\partial x}$ und $\frac{\partial z}{\partial y}$, die selbst wieder Funktionen von x und y sind. Es lassen sich die beiden ersten Differentialquotienten nochmals partiell sowohl nach x als auch nach y differenzieren. Wir erhalten dann die zweiten partiellen Differentialquotienten, und zwar im ganzen vier, nämlich

$$\begin{aligned} \frac{\partial \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)}{\partial x} &= \frac{\partial^2 z}{\partial x^2}, & \frac{\partial \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)}{\partial y} &= \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}, \\ \frac{\partial \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)}{\partial x} &= \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}, & \frac{\partial \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)}{\partial y} &= \frac{\partial^2 z}{\partial y^2}. \end{aligned} \quad \text{und}$$

Von jedem der vier zweiten Differentialquotienten lassen sich je zwei dritte bilden und so fort. An der Schreibweise eines höheren

partiellen Differentialquotienten erkennt man sofort, wie oft und in welcher Reihenfolge differenziert wurde.

$$\frac{\partial^3 z}{\partial x^2 \partial y^2 \partial x}$$

wurde demnach aus der Funktion z durch fünfmalige Differentiation gewonnen, und zwar wurde zunächst zweimal nach x , dann zweimal nach y und zum Schluß nochmals nach x differenziert.

Vertauschbarkeit der Differentiationsreihenfolge

Es sieht zunächst so aus, als wüchse die Anzahl der höheren partiellen Differentialquotienten rasch ins Uferlose. Das ist aber nicht der Fall, denn es läßt sich beweisen, daß das Ergebnis der Differentiation von der Reihenfolge unabhängig ist. Es ist also z. B.

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}$$

und entsprechend

$$\frac{\partial^3 z}{\partial x^2 \partial y} = \frac{\partial^3 z}{\partial y \partial x^2} = \frac{\partial^3 z}{\partial x \partial y \partial x}.$$

Dieser Satz läßt sich in aller Strenge beweisen; wir wollen ihn lediglich an einigen Zahlenbeispielen prüfen.

$$\begin{aligned} z &= x^2 y + 3 y, \\ \frac{\partial z}{\partial x} &= 2 x y, & \frac{\partial z}{\partial y} &= x^2 + 3, \\ \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} &= 2 x, & \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} &= 2 x. \end{aligned}$$

Desgleichen finden wir für

$$\begin{aligned} z &= x^3 \sin y, \\ \frac{\partial z}{\partial x} &= 3 x^2 \sin y, & \frac{\partial z}{\partial y} &= x^3 \cos y, \\ \frac{\partial^2 z}{\partial x^2} &= 6 x \sin y, & \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} &= 3 x^2 \cos y, & \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} &= 3 x^2 \cos y, \\ \frac{\partial^3 z}{\partial x^2 \partial y} &= 6 x \cos y, & \frac{\partial^3 z}{\partial x \partial y \partial x} &= 6 x \cos y, & \frac{\partial^3 z}{\partial y \partial x^2} &= 6 x \cos y. \end{aligned}$$

Die Tatsache, daß $\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}$ ist, wollen wir benutzen, um eine in der Thermodynamik auftretende Formel abzuleiten.

Abhängigkeit der Molwärme C_v vom Volumen. Wie ändert sich die Molwärme C_v mit dem Molvolumen bei gleichbleibender Temperatur, d.h. also, wie groß ist $\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T$?

Aus dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik folgt, was hier noch nicht bewiesen werden soll (vgl. S. 358), daß $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$ ist, also durch den ersten partiellen Differentialquotienten der inneren Energie nach der Temperatur bei konstantem Volumen gegeben ist. Damit wird

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V}\right)_{v, T}$$

Da die Differentiationsreihenfolge vertauscht werden kann, ist damit

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}\right)_{T, v} = \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T}{\partial T}\right)_v$$

Es gilt nun, wie hier ebenfalls nicht bewiesen werden soll, auf Grund des ersten und zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik die Gleichung (S. 374)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p.$$

Damit erhalten wir

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p\right]}{\partial T}\right)_v$$

Der Ausdruck in der eckigen Klammer muß nun partiell nach T differenziert werden, wobei zu berücksichtigen ist, daß p eine Funktion von V und T ist. Bei der Differentiation des Produktes $T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ benutzen wir die Produktregel (S. 123) und erhalten so

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v + T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_{v, v} - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_{v, v}$$

54. Ermittlung von Extremwerten

Im ersten Teil hatten wir bei der Unterbuchung der Extremwerte von Funktionen einer Veränderlichen gesehen (8. 71), daß $y = f(x)$ für einen bestimmten Wert x_m einen kleineren oder auch größeren Wert als für alle Nachbarwerte x annehmen konnte. Wir sprachen dann von einem Minimum bzw. einem Maximum der Funktion $y = f(x)$.

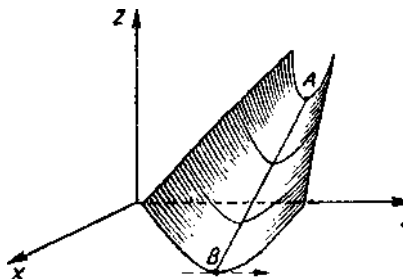


Fig. 168.

Auch eine Funktion zweier Veränderlichen kann für ein gewisses Wertepaar x_m, y_m einen Extremwert aufweisen. Die notwendige, wenn auch nicht hinreichende Bedingung dafür, daß die Funktion einer Veränderlichen $y = f(x)$ einen Extremwert annimmt, war $y' = \frac{dy}{dx} = 0$. Bei einer Funktion zweier Variablen müssen nun gleichzeitig $\frac{\partial z}{\partial x}$ und $\frac{\partial z}{\partial y}$ zu Null werden. Wir wollen uns das an einigen Bildern klarzumachen versuchen.

Daß eine einzige Bedingung, z. B. $\frac{\partial z}{\partial y} = 0$, für das Eintreten eines Extremwertes nicht ausreicht, zeigt Fig. 168. Die dargestellte Fläche ist eine sich nach vorn verbreiternde und senkende Rinne. Für jeden auf der Geraden $A B$ liegenden Punkt ist $\frac{\partial z}{\partial y} = 0$, dagegen $\frac{\partial z}{\partial x} \neq 0$ und so stellt keiner dieser Punkte einen Extremwert der Funktion dar.

Bei dem in Fig. 169 dargestellten Rotationsparaboloid dagegen (etwa einem Eierbecher) liegt im Koordinatenursprung ein Minimalwert von z . Es ist hier sowohl $\frac{\partial z}{\partial x} = 0$ als $\frac{\partial z}{\partial y} = 0$. In diesem Punkt kann man an die Fläche eine waagerechte Tangentialebene legen.

Eine Kugel mit dem Radius r um den Koordinatenursprung (Fig. 148 auf S. 307) hatte die Gleichung

$$x^2 + y^2 + z^2 = r^2$$

oder explizit

$$z = \sqrt{r^2 - y^2 - x^2}.$$

Wo liegen höchster und tiefster Punkt dieser Kugeloberfläche?

Offensichtlich bei denjenigen Wertepaaren x, y , für die *die* beiden ersten partiellen Differentialquotienten den Wert Null annehmen!

$$\frac{\partial z}{\partial x} = \frac{-x}{\sqrt{r^2 - y^2 - x^2}} = 0$$

$$x = 0,$$

erfüllt für

$$\frac{\partial z}{\partial y} = \frac{-y}{\sqrt{r^2 - y^2 - x^2}} = 0$$

$$y = 0$$

Also ist $x_m = 0$, $y_m = 0$ und $z_m = \pm r$. Der höchste und tiefste Punkt der Fläche liegen auf der z -Achse im Abstände r vom Koordinatenursprung, ein Ergebnis, das direkt der Figur entnommen werden kann.

Bei den Funktionen zweier Veränderlichen ist die Bedingung $\frac{\partial z}{\partial x} = 0$ u. n. $\frac{\partial z}{\partial y} = 0$ r das Eintreten eines Maximums oder Minimums nur notwendig, aber nicht hinreichend, denn es sind Fälle denkbar, bei denen für einen bestimmten Punkt beide Bedingungen erfüllt sind, ohne daß ein Extremwert vorliegt.

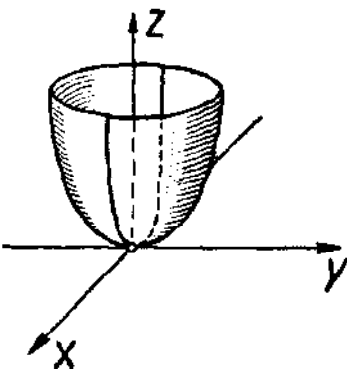


Fig. 169. Rotationsparaboloid

Auch bei der Funktion einer Veränderlichen gab es etwas Ähnliches. Bei der Parabeln zur x -Achse, also $y = a$, ist für jeden beliebigen Wert x die Ableitung $\frac{dy}{dx} = 0$, ohne daß Extremwerte vorliegen. Für einen Kurvenpunkt, in dem die Kurve $y = f(x)$ eine horizontale Wendetangente besaß (S. 81), war ebenfalls

$\frac{dy}{dx} = 0$, aber um einen Extremwert handelte es sich nicht. Erst die Untersuchung des zweiten Differentialquotienten schuf in diesen Fällen Klarheit.

An drei Zeichnungen von speziellen Flächen wollen wir uns durch die Anschauung überzeugen, daß $\frac{\partial z}{\partial x} = 0$ und $\frac{\partial z}{\partial y} = 0$ nur eine notwendige, aber keine hinreichende Bedingung für das Eintreten

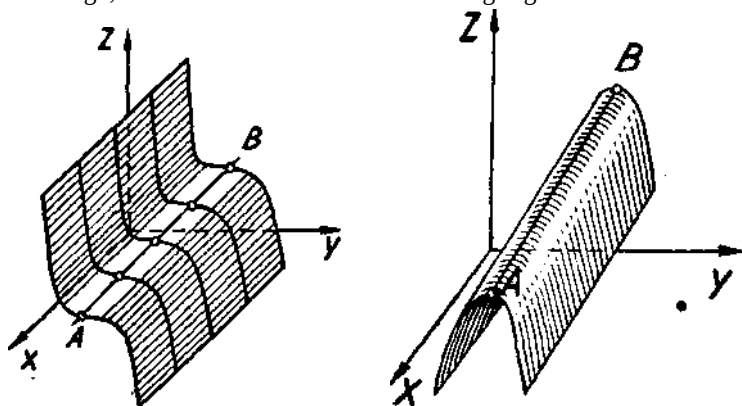


Fig. 170. Die Erfüllung der Bedingungen $\frac{\partial z}{\partial x} = 0$ und $\frac{\partial z}{\partial y} = 0$ reicht nicht immer aus für das Eintreten eines Extremwertes !

eines Extremwertes bei Funktionen zweier Veränderlichen ist. In Fig. 170 sind zwei Flächen dargestellt (eine „Sitzbank“ und ein „Dachfirst“), bei denen in allen auf den Geraden A B liegenden Punkten die gleichzeitige Erfüllung der Bedingung $\frac{\partial z}{\partial x} = 0$, $\frac{\partial z}{\partial y} = 0$ varliegt, ohne daß diese Punkte Extremwerte darstellen. Bei der in der Fig. 171 skizzierten Fläche (ein „Sattel“) ist für den Punkt P e b e $\frac{\partial z}{\partial x} = 0$ und $\frac{\partial z}{\partial y} = 0$, i e daß es sich hier um einen Extremwert der Funktion $z = f(x, y)$ handelt.

Wie bei Funktionen mehrerer Veränderlichen, bei denen für einen gewissen Punkt die Bedingung $\frac{\partial z}{\partial x} = \frac{\partial z}{\partial y} = 0$ erfüllt ist,

entschieden wird, ob ein Maximum oder Minimum oder eventuell keins von beiden vorliegt, wollen wir hier nicht besprechen.

Bei Funktionen von drei unabhängigen Variablen, z. B. $u = f(x, y, z)$, ist für das Auftreten eines Extremwertes die Erfüllung der Bedingung

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial u}{\partial y} = \frac{\partial u}{\partial z} = 0$$

notwendig. Für Funktionen von mehr als drei Variablen gilt die sinnvolle Verallgemeinerung.

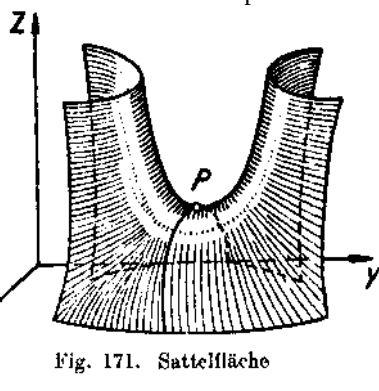


Fig. 171. Sattelfläche

55. Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate

Problemstellung

Eine besondere und auch für den Praktiker wichtige Anwendung der Theorie der Extremwerte bei Funktionen mehrerer Veränderlichen ist die sogenannte Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate oder, wie man eigentlich exakter sagen müßte, nach der Methode der Ermittlung der kleinsten Summe der Fehlerquadrate. Beim einfachsten Fall handelt es sich dabei um folgendes.

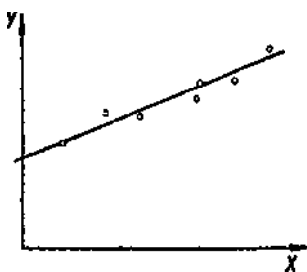


Fig. 172. Ausgleichsgerade bei stark streuenden Meßwerten

Bei irgendeinem Versuch wird eine Anzahl von Meßpunkten aufgenommen, also eine Anzahl von Wertepaaren gemessen. Trägt man die gemessenen Werte in ein Koordinatensystem ein, wie es in Fig. 172 geschehen ist, so läßt sich wegen der Meßfehler im allgemeinen durch die Punkte keine glatte Kurve hindurch legen. Es sei jedoch z. B. auf Grund theoretischer Überlegung bekannt,

daß die Punkte zu einer linearen Funktion gehören sollen. **Damit** ist uns die Aufgabe gestellt, zwischen den gemessenen Punkten eine gerade Linie (Ausgleichsgerade, siehe 8. 26) möglichst unparteiisch hindurchzulegen. Man kann versuchen, das graphisch, nach Augenmaß zu tun; besser aber, weil frei von Subjektivität, ist ein rechnerisches Verfahren, das den oben angegebenen Namen trägt.

Die hindurchzulegende Ausgleichsgerade habe in allgemeiner Schreibweise die Gleichung $y = a + b x$, die beiden Konstanten a und b werden nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt. Würden die gemessenen Werte fehlerfrei sein, also die Meßpunkte genau auf der Geraden liegen, dann würde für jedes Wertepaar $x_1, y_1; x_2, y_2; x_3, y_3$ usw. die Gleichung gelten:

$$(04) \quad \begin{cases} y_1 - a - b x_1 = 0, \\ y_2 - a - b x_2 = 0, \\ y_3 - a - b x_3 = 0 \text{ usw.,} \end{cases}$$

insgesamt n Gleichungen bei n Wertepaaren x, y . Da die Messungen aber fehlerhaft sind, sind die gemessenen Werte y nicht mit den aus dem gemessenen zugehörigen x berechneten $a + b x$ identisch, sondern unterscheiden sich hiervon durch einen Fehler f . Damit lautet unser Gleichungssystem (94) in Wirklichkeit

$$(\quad 9 \quad 5 \quad \begin{cases} y_1 - a - b x_1 = f_1 : \\ y_2 - a - b x_2 = f_2 : \\ y_3 - a - b x_3 = f_3 \text{ usw.,} \end{cases} \text{ insgesamt } n\text{-nml.}$$

Die Fehler können dabei sowohl positiv als auch negativ sein. Würde man nun einfach verlangen, daß die gesuchte Gerade so durch die Punkte hindurchgelegt werden sollte, daß alle Fehler sich gegenseitig aufheben, also

$$f_1 + f_2 + f_3 + \cdots = \sum f = 0$$

werden soll, so hätte man die linken Seiten des Gleichungssystems (95) auch zu addieren und gleich Null zu setzen. Auf diese Weise würde man die Gleichung

$$(y_1 + y_2 + y_3 + \cdots y_n) - n \cdot a - b (x_1 + x_2 + x_3 + \cdots x_n) = 0$$

erhalten oder, kurz geschrieben,

$$\sum y - n \cdot a - b \cdot \sum x = 0.$$

Σy , Σx und n sind bekannt, a und b dagegen sind zwei Unbekannte, zu deren Berechnung nur eine Gleichung zur Verfügung steht. Also läßt sich weder a noch b ausrechnen, und das bedeutet, daß man die Bedingung $\Sigma f = 0$ nicht nur durch *eine* einzige, sondern durch unendlich viele Geraden erfüllen kann. Damit ist uns aber nicht gedient.

Das Ausgleichsverfahren

Theoretische Ableitung für die lineare Ausgleichung. Man kann jedoch an das Ausgleichsverfahren eine andere Forderung stellen, welche die zunächst gestellte $\Sigma f = 0$ implizit enthält, nämlich die, daß dabei die Werte a und b so bestimmt werden, daß die Summe der Fehlerquadrate — also die Summe von lauter positiven Zahlen — zu einem Minimum wird, mathematisch ausgedrückt:

$$f_1^2 + f_2^2 + f_3^2 + \cdots + f_n^2 = \Sigma f^2 = \text{Minimum}.$$

Wir wollen uns diese Summe zunächst bilden. Aus dem Gleichungssystem (95) erhalten wir durch Quadrieren der einzelnen Gleichungen eine Reihe neuer:

$$\begin{aligned}(y_1 - a - b x_1)^2 &= f_1^2, \\ (y_2 - a - b x_2)^2 &= f_2^2, \\ &\vdots \\ &\vdots \\ &\vdots \\ (y_n - a - b x_n)^2 &= f_n^2.\end{aligned}$$

Durch Auflösen der Klammern folgt

$$\begin{aligned}y_1^2 + a^2 + b^2 x_1^2 - 2 a y_1 - 2 b x_1 y_1 + 2 a b x_1 &= f_1^2, \\ y_2^2 + a^2 + b^2 x_2^2 - 2 a y_2 - 2 b x_2 y_2 + 2 a b x_2 &= f_2^2, \\ &\vdots \\ &\vdots \\ &\vdots \\ y_n^2 + a^2 + b^2 x_n^2 - 2 a y_n - 2 b x_n y_n + 2 a b x_n &= f_n^2.\end{aligned}$$

Addieren wir alle Gleichungen, so erhalten wir unter Benutzung der abgekürzten Summenschreibweise

$$(96) \quad \Sigma y^2 + n a^2 + b^2 \cdot \Sigma x^2 - 2 a \cdot \Sigma y - 2 b \cdot \Sigma x y + 2 a b \cdot \Sigma x = \Sigma f^2.$$

Da wiederum alle x - und y -Werte und daher auch alle Summen auf der linken Seite bekannte Zahlen darstellen, ist die Summe der Fehlerquadrate Σf^2 eine Funktion der Variablen a und b . Soll diese Summe zu einem Minimum werden, so müssen die Bedingungen

$$\frac{\partial \Sigma f^2}{\partial a} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial \Sigma f^2}{\partial b} = 0$$

erfüllt sein.

Wir differenzieren daher die Gl. (96) partiell nach a und nach b und setzen beide Differentialquotienten gleich Null.

$$\frac{\partial \Sigma f^2}{\partial a} = 2na - 2 \cdot \Sigma y + 2b \cdot \Sigma x = 0,$$

$$\frac{\partial \Sigma f^2}{\partial b} = 2b \cdot \Sigma x^2 - 2 \cdot \Sigma xy + 2a \cdot \Sigma x = 0.$$

So erhalten wir ein Gleichungspaar zur Bestimmung der beiden Unbekannten a und b .

$$b \cdot \Sigma x + a \cdot n = \Sigma y,$$

$$a \cdot \Sigma x + b \cdot \Sigma x^2 = \Sigma xy.$$

Lösen wir dieses Gleichungssystem nach den beiden Unbekannten a und b auf; so folgt

$$a = \frac{\Sigma x^2 \cdot \Sigma y - \Sigma x \cdot \Sigma xy}{n \cdot \Sigma x^2 - (\Sigma x)^2} \quad \text{und} \quad b = \frac{n \cdot \Sigma xy - \Sigma x \cdot \Sigma y}{n \cdot \Sigma x^2 - (\Sigma x)^2}.$$

Zahlenmäßige Durchrechnung. Wir wollen nun eine solche Ausgleichung an einem praktischen Zahlenbeispiel nochmals durchführen.

Auf S. 201 hatten wir gesehen, daß nach Kohlrausch die Äquivalentleitfähigkeit Λ eines starken Elektrolyten im Gebiete sehr hoher Verdünnung durch die Gleichung $\Lambda = \Lambda_\infty - a\sqrt{\eta}$ gegeben ist und daß die Ermittlung von Λ_∞ für die Bestimmung der Ionenbeweglichkeit von Bedeutung ist. Allerdings stellt die Gleichung von Kohlrausch nur ein Grenzgesetz dar, und um in den Gültigkeitsbereich der obigen Beziehung vorzudringen, muß man recht schwierige Messungen im Gebiete extrem hoher Verdünnungen anstellen. Führt man dagegen Leitfähigkeitsmessungen im Gebiete $\eta = 0,1$ bis 0,001 Val/Liter durch, was sich leicht machen läßt, so lassen sich die Messungen bei 25° C an einem binären ein-ein-

wertigen Elektrolyten (z. B. KCl) durch eine empirische Gleichung der Form (K ist eine Konstante)

$$A = (A_{\infty} + 3,5) - K \sqrt[3]{\eta}$$

darstellen.

Trägt man also in einem Koordinatensystem die gemessenen Werte A gegen die Kubikwurzel aus der Äquivalentkonzentration η auf, so erhält man eine Gerade, durch deren Extrapolation bis zum Schnitt mit der Ordinatenachse man den um 3,5 vergrößerten Wert der Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung erhält.

In einem Praktikumsversuch wurden bei der Untersuchung der Leitfähigkeit wässriger Lösungen von CH_3COONa nebenstehende Werte gemessen (κ bedeutet dabei die spezifische Leitfähigkeit des Elektrolyten in $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Da ein linearer Zusammenhang zwischen A und $\sqrt[3]{\eta}$ bestehen soll, rechnen wir uns letztere Werte ebenfalls aus. In der allgemeinen Schreibweise entspricht dann

$$\sqrt[3]{\eta} \text{ dem } x, \quad A \text{ dem } y \quad \text{und} \quad A_{\infty} + 3,5 \text{ dem } a$$

Die Ausgleichung geschieht nach folgendem Schema:

$x = \sqrt[3]{\eta}$	$y = A$	x^2	xy
0,464	71,0	0,2153	32,94
0,372	76,1	0,1384	28,30
0,285	78,6	0,0812	22,40
0,215	83,3	0,0462	17,90
0,100	89,2	0,0100	8,92
1,436	398,2	0,4911	110,46

Also ist

$$\begin{aligned} \sum x &= 1,436, & \sum y &= 398,2, & \sum x^2 &= 0,4911, \\ \sum xy &= 110,46, & (\sum x)^2 &= 2,062, & n &= 5. \end{aligned}$$

Damit erhalten wir $A_{\infty} + 3,5$ als

$$A_{\infty} + 3,5 = \frac{0,4911 \cdot 398,2 - 1,436 \cdot 110,46}{5 \cdot 0,4911 - 2,062} = \frac{36,93}{0,394} = 93,7$$

und hieraus

$$A_{\infty} = 90,2.$$

Quadratische Ausgleichung. Nicht immer liegt eine Reihe von Meßpunkten so, daß man eine Ausgleichsgerade durch sie hindurch legen kann, z. B. dann nicht, wenn die Meßfehler bestimmt kleiner sind als die Abweichungen der Meßwerte von den entsprechenden Punkten der Ausgleichsgeraden oder wenn theoretisch ein nicht-linearer Zusammenhang zwischen den y- und x-Werten gefordert wird. In einem solchen Falle ist die Ausgleichskurve vom zweiten oder höheren Grade. Für chemische Probleme genügt in der Regel eine quadratische Ausgleichung, also eine Darstellung der Meßwerte durch eine Parabel der Form

$$y = a + b x + c x^2.$$

Man hat in diesem Falle drei Unbekannte zu bestimmen: a, b und c. Die Summe der Fehlerquadrate

$$\sum (y - a - b x - c x^2)^2 = \sum f^2,$$

die hier eine Funktion dreier Veränderlichen ist, wird dann zum Minimum, wenn die folgenden drei Bedingungen erfüllt sind:

$$\frac{\partial \sum f^2}{\partial a} = 0, \quad \frac{\partial \sum f^2}{\partial b} = 0, \quad \frac{\partial \sum f^2}{\partial c} = 0.$$

Ganz entsprechend der linearen Ausgleichung ergeben sich hier drei Bestimmungsgleichungen für a, b und c. Sie lauten

$$\begin{aligned} \sum y &= n a + b \cdot \sum x + c \cdot \sum x^2, \\ \sum x y &= a \cdot \sum x + b \cdot \sum x^2 + c \cdot \sum x^3, \\ \sum x^2 y &= a \cdot \sum x^2 + b \cdot \sum x^3 + c \cdot \sum x^4, \end{aligned}$$

was hier ohne Beweis gegeben sei.

Durch Auflösung dieses Gleichungssystems erhält man die gesuchten Konstanten. Ein praktisches Beispiel über die Bestimmung des durch Rohrzucker verschiedenen Invertzuckergehaltes aus einer Fehlingsehen Lösung ausgeschiedenen Kupfers mit Thiosulfat findet man in Küster-Thiel, „Logarithmische Rechen-tafeln“.

3. KAPITEL

Integration

56. Das vollständige und das unvollständige Differential

Begriffe

Das totale Differential einer Funktion $z = f(x, y)$ hatte, wie wir auf S. 334 sahen, die allgemeine Form

$$(97) \quad dz = M(x, y) dx + N(x, y) dy,$$

wobei $M(x, y)$ und $N(x, y)$, als die beiden ersten partiellen Differentialquotienten von z , Funktionen der beiden unabhängigen Veränderlichen waren. Es gelten also die beiden Gleichungen

$$M = \frac{\partial z}{\partial x} \quad \text{und} \quad N = \frac{\partial z}{\partial y}.$$

Stellt nun jeder Ausdruck der in Gl. (97) dargestellten Art ein totales Differential dar? Ganz offensichtlich nicht! Wegen der Beziehung

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}$$

muß nämlich, wenn z eine Funktion von x und y ist, bei ihrem totalen Differential

$$\frac{\partial \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)}{\partial y} = \frac{\partial \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)}{\partial x}$$

$$\boxed{\frac{\partial M}{\partial y} = \frac{\partial N}{\partial x}}$$

sein. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so handelt es sich bei einem Ausdruck $dz = Mdx + Ndy$ nicht um ein totales oder exaktes Differential.

Die folgenden Beispiele sollen das eben Gesagte kurz erläutern.

$$dz = e^{xy} (1 + xy) dx + x^2 e^{xy} dy$$

ist ein totales Differential. Hier ist

$$M = e^{xy} (1 + xy) \quad \text{und} \quad N = x^2 e^{xy},$$

$$\frac{\partial M}{\partial y} = x e^{xy} (1 + xy) + e^{xy} \cdot x = 2x e^{xy} + x^2 y e^{xy},$$

$$\frac{\partial N}{\partial x} = 2x e^{xy} + x^2 y e^{xy},$$

also

$$\frac{\partial M}{\partial y} = \frac{\partial N}{\partial x}.$$

Dagegen läßt sich leicht zeigen, daß z. B.

$$dz = (3x^2 + 2\sin y) dx + xy dy$$

kein totales Differential darstellt, denn es ist

$$M = 3x^2 + 2\sin y \quad \text{und} \quad N = xy,$$

$$\frac{\partial M}{\partial y} = 2\cos y, \quad \frac{\partial N}{\partial x} = y,$$

$$\frac{\partial M}{\partial y} \neq \frac{\partial N}{\partial x}.$$

dz ist daher nicht das totale Differential einer Funktion z , sondern nur eine sogenannte unendlich kleine GröÙe, die man auch ein unvollständiges Differential nennt. Um Verwechslungen zu vermeiden, schreibt man gelegentlich in solchen Fällen statt dz auch dz , durch diese Schreibweise andeutend, daß es sich nicht um ein totales Differential handelt.

Vollständige und unvollständige Differentiale in der Thermodynamik

Der erste Hauptsatz. Nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik, dem Satz von der Erhaltung der Energie, gilt für ein thermodynamisches System die Beziehung

$$(98) \quad dU = dQ + dA$$

dU bedeutet dabei die differentielle Vergrößerung der inneren Energie des Körpers, dQ eine dem Körper zugeführte, **unendlich** kleine Wärmemenge und dA eine am Körper geleistete unendlich

kleine Arbeit. Wir wollen hierbei annehmen, daß wir es nur mit einem Mol Substanz zu tun haben. Die Größen U , Q und A müssen in gleichem Maße gemessen sein, also z. B. sämtlich in Kalorien oder sämtlich in Erg.

Die einem Körper zugeführte Wärmemenge dQ ist nach Gl. (98)

$$(99) \quad dQ = dU - dA.$$

dU ist das totale Differential der inneren Energie, die eine Funktion zweier unabhängigen Variablen ist, etwa des Molvolumens V und der Temperatur T . Es ist also

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT.$$

Wenn die am Körper geleistete Arbeit $+dA$ oder die vom Körper nach außen hin abgegebene Arbeit $-dA$ [man kann Gl. (99) auch so lesen: die dem Körper zugeführte Wärmemenge dQ wird verbraucht zur Erhöhung der inneren Energie des Körpers und zur Verrichtung einer äußeren Arbeit] eine reine Volumenarbeit ist, dann gilt

$$dA = -p dV,$$

und daher wird

$$(100) \quad \begin{aligned} dQ &= dU + p dV, \\ dQ &= \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + p dV \\ dQ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV. \end{aligned}$$

Man sieht sofort, daß dQ kein totales Differential ist, denn sonst müßte

$$\frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) + p \right] = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right),$$

also

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} + \frac{\partial p}{\partial T} = \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V}$$

sein, was nur dann der Fall wäre, wenn $\frac{\partial p}{\partial T} = 0$, d. h. der Druck bei konstantem Volumen unabhängig von der Temperatur wäre, was aber nicht zutrifft.

Über den Zusammenhang der Molwärmen. Führt man einem Mol eines Stoffes bei konstantem Volumen eine solche Wärmemenge

zu, daß die Temperatur um 1° steigt, so nennt man diese Wärmemenge C_v die Molwärme (spez. Wärme eines Mols) bei konstantem Volumen. C_v ist also mathematisch definiert als

$$C_v = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V.$$

Das ist aber kein Differentialquotient, denn dQ ist kein totales Differential. Dividieren wir Gl. (100) durch dT , so erhalten wir, wenn wir gleichzeitig V konstant halten, also $dV = 0$ ist,

$$\left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V.$$

Daher läßt sich der erste Hauptsatz auch in der Form

$$dQ = C_v dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \cdot dV$$

schreiben.

Die Molwärme bei konstantem Druck C_p errechnet sich entsprechend als

$$(101) \quad C_p = C_v + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

Ein ideales Gas zeigt nun nach Versuchen von Gay-Lussac bei konstanter Temperatur keine Änderung der inneren Energie bei Änderung des Volumens. In diesem speziellen Fall ist also

$$(102) \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0,$$

und daher wird für ein ideales Gas

$$dQ = C_v dT + p dV$$

Wegen $pV = RT$ oder $p = \frac{RT}{V}$ kann man in diesem Falle auch schreiben

$$dQ = C_v dT + \frac{RT}{V} dV.$$

Unter Verwendung von Gl. (101) und Gl. (102) ergibt sich jetzt C_p für ein ideales Gas zu

$$C_p = C_v + p \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = C_v + p \cdot \frac{R}{p} = C_v + R,$$

eine Beziehung, die wir bereits auf S. 335 erwähnt hatten.

Adiabatengleichung. Prozesse, bei denen kein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfindet, nennt man adiabatisch. Sie sind mathematisch dadurch gekennzeichnet, daß

$$dQ = 0$$

ist.

$$C_v dT + \frac{RT}{V} dV = 0$$

ist daher die Differentialgleichung der Adiabaten für ein ideales Gas. Aus ihr folgt

$$C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = 0$$

und durch Integration

$$C_v \ln T + R \ln V = \ln K',$$

wenn K' eine Konstante bedeutet.

Da, wie oben abgeleitet, $R = C_p - C_v$ ist, erhält man

$$C_v \ln T + (C_p - C_v) \cdot \ln V = \ln K'$$

Dividiert man die Gleichung durch C_v , so ergibt sich

$$\ln T + \left(\frac{C_p}{C_v} - 1 \right) \cdot \ln V = \ln K,$$

wenn K eine andere Konstante ist. Hieraus folgt, wenn man $\frac{C_p}{C_v}$ mit x bezeichnet,

$$\begin{aligned} \ln T + \ln V^{x-1} &= \ln K, \\ \ln (T V^{x-1}) &= \ln K, \\ T V^{x-1} &= K, \end{aligned} \quad (103)$$

Dies ist die Gleichung der Adiabaten eines idealen Gases. Sie läßt sich noch folgendermaßen umformen. Da nach der Zustandsgleichung $pV = RT$ ist und damit

$$T = \frac{pV}{R},$$

erhält man durch Einsetzen dieses Ausdruckes in Gl. (103)

$$\frac{pV \cdot V^{x-1}}{R} = K,$$

$$pV^x = RK = \text{const.}$$

Diese Gleichung hatten wir schön ganz am Anfang des Buches auf S. 63 kennengelernt.

57. Integration eines vollständigen Differentials

Das unbestimmte Integral

Ist $dz = Mdx + Ndy$ ein totales Differential, d. h. ist $\frac{\partial M}{\partial y} = \frac{\partial N}{\partial x}$, dann läßt sich durch Integration die Funktion $z = f(x, y)$ finden, deren exaktes Differential dz ist.

Dieses Integrationsverfahren wollen wir an einem Zahlenbeispiel kennenlernen. Es sei

$$dz = (2 + 4y + 12xy) dx + (4x + 6x^2 + 6y) dy.$$

dz ist ein vollständiges Differential, denn

$$\frac{\partial M}{\partial y} = 4 + 12x \quad \text{und} \quad \frac{\partial N}{\partial x} = 4 + 12x.$$

D $M = \frac{\partial z}{\partial x}$ und $N = \frac{\partial z}{\partial y}$, stellen die Klammerausdrücke vor dx und dy die beiden ersten partiellen Differentialquotienten der unbekannten Funktion $z = f(x, y)$ dar, also

$$(104) \quad \frac{\partial z}{\partial x} = 2 + 4y + 12xy,$$

$$(105) \quad \frac{\partial z}{\partial y} = 4x + 6x^2 + 6y.$$

dz integrieren, heißt nun eine solche Funktion $z = f(x, y)$ suchen, die partiell differenziert die Ausdrücke M und N liefert. Dabei müssen wir beachten, daß bei der partiellen Differentiation von z nach x die Variable y und bei der Differentiation nach y die Variable x als Konstanten angesehen werden. Durch Integration von Gl. (104) erhalten wir

$$z = 2x + 4xy + 6x^2y + \varphi(y) + C.$$

$\varphi(y)$ ist dabei eine unbekannte Funktion, die nur von y abhängt. Diese Funktion muß außer der Integrationskonstanten C hier auftreten, denn differenzieren wir den erhaltenen Ausdruck partiell

nach x , so hat nicht nur $\frac{\partial C}{\partial x}$, sondern auch $\frac{\partial \varphi(y)}{\partial x}$ den Wert Null, weil beide Größen nicht von x abhängen.

Aus Gl. (105) erhalten wir durch eine entsprechende Überlegung

$$z = 4xy + 6x^2y + 3y^2 + \psi(x) + C$$

$\psi(x)$ ist hier eine unbekannte Funktion von x .

Beide für z gewonnenen Ausdrücke müssen nun identisch sein. Wir schreiben sie mit etwas anders angeordneten Gliedern untereinander und vergleichen die einzelnen Glieder

$$z = 2x + 4xy + 6x^2y + \varphi(y) + C,$$

$$z = \psi(x) + 4xy + 6x^2y + 3y^2 + C.$$

Wir erkennen sofort, daß die unbekannten Funktionen $\psi(x)$ und $\varphi(y)$

$$\psi(x) \equiv 2x \quad \text{und} \quad \varphi(y) \equiv 3y^2$$

sein müssen.

Damit erhalten wir für die gesuchte Funktion

$$z = 2x + 3y^2 + 4xy + 6x^2y + C.$$

Die Lösung wird geometrisch durch eine Flächenschar dargestellt, wie sie Fig. 173 schematisch zeigt.

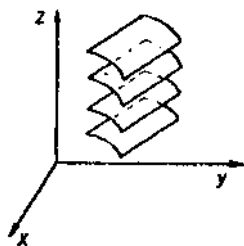


Fig. 173

Ist dz kein vollständiges Differential, wie z. B.

$$dz = (2x + 3y) dx + 2xy dy$$

$$\frac{\partial M}{\partial y} = 3 \quad \frac{\partial N}{\partial x} = 2y,$$

$$\frac{\partial M}{\partial y} \neq \frac{\partial N}{\partial x},$$

so läßt sich durch Integration keine Funktion z finden, die partiell differenziert M und N ergibt, denn aus

$$\frac{\partial z}{\partial x} = 2x + 3y \quad \text{und} \quad \frac{\partial z}{\partial y} = 2xy$$

würde folgen

$$z = x^2 + 3xy + \varphi(y) + C \quad \text{und} \quad z = xy^2 + \psi(x) + C.$$

Diese Ergebnisse widersprechen aber einander

Ermittlung des Wertes eines bestimmten Integrals über das unbestimmte

Es sei die Aufgabe gestellt, das bestimmte Integral

$$\int_{\substack{x=1 \\ y=1}}^{\substack{x=3 \\ y=5}} dz = \int_{\substack{x=1 \\ y=1}}^{\substack{x=3 \\ y=5}} [(y^2 + 1) dx + 2xy dy]$$

zu berechnen.

$$dz = (y^2 + 1) \cdot dx + 2xy \cdot dy$$

ist ein totales Differential, denn

$$\frac{\partial M}{\partial y} = 2y \quad \text{und} \quad \frac{\partial N}{\partial x} = 2y$$

Das bestimmte Integral $\int_{\substack{x=1 \\ y=1}}^{\substack{x=3 \\ y=5}} dz$ berechnen, heißt die Differenz der

z-Koordinaten zweier Punkte ermitteln, die auf derjenigen Fläche liegen, für welche

$$\frac{\partial z}{\partial x} = y^2 + 1 \quad \text{und} \quad \frac{\partial z}{\partial y} = 2xy$$

ist und deren x- und y-Koordinaten $x=1$ und $y=1$, sowie $x=3$ und $y=5$ sind.

Wir ermitteln zunächst den Wert unseres bestimmten Integrals auf dem Wege über das unbestimmte. Es ist

$$\frac{\partial z}{\partial x} = y^2 + 1, \quad \text{hieraus} \quad z = xy^2 + x + \varphi(y) + C,$$

$$\frac{\partial z}{\partial y} = 2xy, \quad \text{hieraus} \quad z = xy^2 + \psi(x) + C.$$

Durch Vergleich stellen wir fest, daß $\psi(x) \equiv x$ und $\varphi(y) \equiv 0$ sein müssen. Die Flächenschar ist also gegeben durch die Gleichung

$$z = xy^2 + x + C.$$

Für $x=3$ und $y=5$ ist

$$z_2 = 3 \cdot 25 + 3 + C = 78 + C,$$

und für $x=1$ und $y=1$ ist

$$z_1 = 1 \cdot 1 + 1 + C = 2 + C.$$

Damit wird

$$\begin{aligned} \Delta z = z_2 - z_1 &= \int_{\substack{x=1 \\ y=1}}^{\substack{x=3 \\ y=5}} dz = \int_{\substack{x=1 \\ y=1}}^{\substack{x=3 \\ y=5}} [(y^2 + 1) dx + 2xy dy] \\ &= 78 + C - 2 - C = 76. \end{aligned}$$

Der Wert ist unabhängig davon, auf welcher Fläche der Schar man sich bewegt, denn die additive Konstante C hebt sich heraus.

Das Kurvenintegral. Unabhängigkeit seines Wertes vom Integrationswege bei einem totalen Differential

Der ermittelte Wert Δz ist der in Fig. 174 erkennbare z -Koordinatenzuwachs beim Übergang vom Punkte A auf der Fläche zum Punkte B . Man erkennt an der Zeichnung leicht, daß der Übergang von A nach B , weil es sich ja um eine Wanderung auf der Fläche handelt, auf ganz verschiedenen Wegen vorgenommen werden kann. Entweder, man wandert auf der ausgezogenen Kurve direkt von A nach B , oder auf dem gestrichelt gezeichneten Wege von A über C nach B , oder auf dem strichpunkttierten von A über D nach B , oder auf irgendeinem anderen beliebigen Wege.

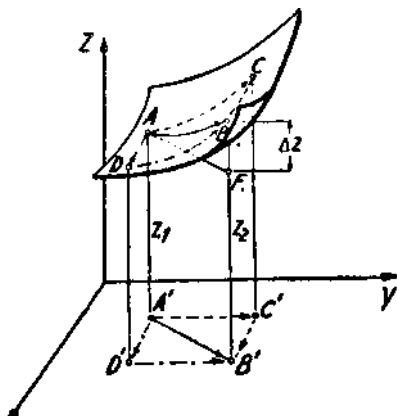


Fig. 174. Das Ergebnis der Integration eines vollständigen Differentials ist unabhängig vom Integrationswege

Die Projektionen der drei speziell angegebenen Wege auf die x y -Ebene sind dargestellt durch die Gerade $A'B'$ und die rechtwinklig abgeknickten Wege $A'C'B'$ und $A'D'B'$. Diese Wege sind in Fig. 175 noch einmal gesondert dargestellt. Außerdem ist in Fig. 175 noch ein durch A' und B' gehender Kreisbogen eingezeichnet.

Daß der Wert des bestimmten Integrals $\int_{\substack{x=1 \\ y=1}}^{\substack{x=3 \\ y=5}} dz = \Delta z = z_2 - z_1$ un-

abhängig von der Art der Bewegung von A nach B auf der Fläche ist, sieht man an der Figur unmittelbar ein. Wir wollen uns durch einige Zahlenbeispiele jedoch davon überzeugen, daß das wirklich der Fall ist. Wir wollen uns dabei auf vier verschiedenen, auf der Fläche liegenden Kurven bewegen, die so gewählt sind, daß ihre Projektionen in die xy -Ebene durch die in Fig. 175 gezeichneten

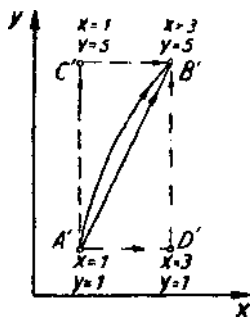


Fig. 175

Kurvenzüge dargestellt werden. Der Kreisbogen sei ein Stück des Kreises mit der Gleichung $y^2 + (x-8)^2 = 50$. Die Gerade $A'B'$ ist gegeben durch die Gleichung $y = 2x - 1$. (Man überzeuge sich durch Einsetzen der Koordinaten, daß die Punkte A' und B' sowohl auf dem Kreise als auch auf der Geraden liegen.)

1. Strichpunktierter Weg $A'D'B$ mit den Projektionen $A'D'$ und $D'B'$.

Beim Durchlaufen dieses Weges bleibt zunächst y unverändert gleich 1, während x von 1 bis 3 wächst ($A' \rightarrow D'$), dann behält x den Wert 3, und y wächst von 1 bis 5 ($D' \rightarrow B'$).

Auf der ersten Teilstrecke ist $y = 1$, daher $dy = 0$, auf der zweiten ist $x = 3$ und daher $dx = 0$. Bei der Auswertung unseres bestimmten Integrals erhalten wir also

$$\begin{aligned} z_2 - z_1 &= \int_{\substack{x=1 \\ y=1}}^{\substack{x=3 \\ y=5}} dz = \int_{\substack{x=1 \\ y=1}}^{\substack{x=3 \\ y=1}} [(y^2 + 1) dx + 2xy dy] \\ &= \int_{x=1}^{x=3} [(1 + 1) dx + 2x \cdot 1 \cdot 0] + \int_{y=1}^{y=5} [(y^2 + 1) \cdot 0 + 2 \cdot 3 y dy] \\ &= \int_{x=1}^{x=3} 2 dx + \int_{y=1}^{y=5} 6 y dy = 2x \Big|_1^3 + 3y^2 \Big|_1^5 \\ &= 6 - 2 + 75 - 3 = 76. \end{aligned}$$

2. Gestrichelter Weg ACB mit den Projektionen $A'C'$ und $C'B'$.

Hier ist zunächst $x = 1$, $dx = 0$, y wachsend von 1 bis 5, dann $y = 5$, $dy = 0$ und x wachsend von 1 bis 3.

$$\begin{aligned}
 z_2 - z_1 &= \int_{\substack{x=1 \\ y=1}}^{\substack{x=3 \\ y=5}} dz = \int_{\substack{x=1 \\ y=1}}^{\substack{x=3 \\ y=5}} [(y^2 + 1) dx + 2xy dy] = \int_{y=1}^{y=5} 2y dy + \int_{x=1}^{x=3} 26 dx \\
 &= y^2 \Big|_1^5 + 26x \Big|_1^3 = 25 - 1 + 78 - 26 = 76.
 \end{aligned}$$

3. Direkter Weg von A nach B mit der Projektion $A' B'$.

Jetzt ist y nicht mehr unabhängig von x , sondern hängt mit diesem zusammen über die Gleichung der Geraden durch A' und B' : $y = 2x - 1$.

$z_2 - z_1$ wird jetzt nicht als Summe zweier Integrale mit den Integrationsveränderlichen x und y , sondern nur als ein Integral mit x als Integrationsvariabler erscheinen.

$$\begin{aligned}
 z_2 - z_1 &= \int_{\substack{x=1 \\ y=1}}^{\substack{x=3 \\ y=5}} dz = \int_{\substack{x=1 \\ y=1}}^{\substack{x=3 \\ y=5}} [(y^2 + 1) dx + 2xy dy] \\
 &= \int_{x=1}^{x=3} \{[(2x-1)^2 + 1] dx + 2x(2x-1) 2 dx\} \\
 &= \int_{x=1}^{x=3} (4x^2 - 4x + 1 + 1 + 8x^2 - 4x) dx \\
 &= \int_{x=1}^{x=3} (12x^2 - 8x + 2) dx = (4x^3 - 4x^2 + 2x) \Big|_1^3 \\
 &= 108 - 36 + 6 - 4 + 4 - 2 = 76.
 \end{aligned}$$

4. Weg auf dem Kreisbogen von A' nach B' .

Als letztes soll die Integration längs des Kreisbogens von A' nach B' ausgeführt werden. Wieder ist y von x abhängig, und zwar nach der Gleichung $y^2 = 50 - (x-8)^2$. Es ist wieder

$$z_2 - z_1 = \int_{\substack{x=1 \\ y=1}}^{\substack{x=3 \\ y=5}} dz = \int_{\substack{x=1 \\ y=1}}^{\substack{x=3 \\ y=5}} [(y^2 + 1) dx + 2xy dy]$$

Aus $y^2 = 50 - (x-8)^2$ folgt $2y dy = -2(x-8) dx$ und daher ist weiter

$$\begin{aligned} z_2 - z_1 &= \int_{x=1}^{x=3} \{ [50 - (x-8)^2 + 1] dx - 2x(x-8) dx \} \\ &= \int_{x=1}^{x=3} (50 - x^2 + 16x - 64 + 1 - 2x^2 + 16x) dx \\ &= \int_{x=1}^{x=3} (32x - 3x^2 - 13) dx = (16x^2 - x^3 - 13x) \Big|_1^3 \\ &= 144 - 27 - 39 - 16 + 1 + 13 = 76. \end{aligned}$$

Der Wert eines Kurvenintegrals (so bezeichnet man Integrale der vorstehend beschriebenen Art) ist also, sofern es sich um die Integration eines exakten Differentials handelt, vom Integrationswege unabhängig.

Da $\int_A^B = - \int_B^A$ ist, erhält bei Umkehrung der Wanderungsrichtung auf der Fläche der Wert des Integrals das entgegengesetzte Vorzeichen. Bildet man das Kurvenintegral eines totalen Differentials auf einem geschlossenen Wege, kehrt also auf der Fläche von A über B kommend auf einem beliebigen Wege nach A zurück, so muß der Wert dieses Integrals Null sein. Ein Integral längs eines geschlossenen Weges wird symbolisch durch das Zeichen $\oint$ angedeutet.

Daß bei einem totalen Differenz $\oint dz = 0$ in muß, ergibt sich aus Fig. 174 von selbst; da man zum Ausgangspunkt zurückkehrt, kann es auch keinen Zuwachs der z-Koordinate geben.

58. Integration eines unvollständigen Differentials

Abhängigkeit des Kurvenintegrals vom Integrationswege bei einem unvollständigen Differential

Bei einem unvollständigen Differential ergibt die unbestimmte Integration keine Funktion $z = f(x, y)$, für die $\frac{\partial z}{\partial x} = M$ und

$\frac{\partial z}{\partial x} = N$ ist, daher wird ein bestimmtes Integral hier auch nicht durch einen Zahlenwert dargestellt, der unabhängig vom Integrationsweg wäre. Wir wollen das bestimmte Integral

$$\int_{\substack{x=1 \\ y=1}}^{\substack{x=3 \\ y=5}} (y^2 dx + y dy)$$

längs der in Fig. 175 angegebenen vier Wege auswerten und uns davon überzeugen, daß sich jedesmal ein anderer Wert errechnet.

1. Rechtwinklig abgeknickter Weg $A' D' B'$.

$$\begin{aligned} \int_{\substack{x=1 \\ y=1}}^{\substack{x=3 \\ y=5}} (y^2 dx + y dy) &= \int_{x=1}^{x=3} dx + \int_{y=1}^{y=5} y dy = x \Big|_1^3 + \frac{y^2}{2} \Big|_1^5 \\ &= 3 - 1 + \frac{25}{2} - \frac{1}{2} = 14. \end{aligned}$$

2. Rechtwinklig abgeknickter Weg $A' C' B'$.

$$\begin{aligned} \int_{\substack{x=1 \\ y=1}}^{\substack{x=3 \\ y=5}} (y^2 dx + y dy) &= \int_{y=1}^{y=5} y dy + \int_{x=1}^{x=3} 25 dx = \frac{y^2}{2} \Big|_1^5 + 25 x \Big|_1^3 \\ &= \frac{25}{2} - \frac{1}{2} + 75 - 25 = 62. \end{aligned}$$

3. Direkter Weg $A' B'$.

$$\begin{aligned} \int_{\substack{x=1 \\ y=1}}^{\substack{x=3 \\ y=5}} (y^2 dx + y dy) &= \int_{x=1}^{x=3} (4x^2 - 4x + 1 + 4x - 2) dx \\ &= \int_{x=1}^{x=3} (4x^2 - 1) dx = \left(\frac{4x^3}{3} - x \right) \Big|_1^3 \\ &= 36 - 3 - \frac{4}{3} + 1 = 32 \frac{2}{3}. \end{aligned}$$

4. Kreisbogenweg $A'B'$

$$\begin{aligned}
 \int_{\substack{x=1 \\ y=1}}^{\substack{x=3 \\ y=5}} (y^2 dx + y dy) &= \int_{x=1}^{x=3} [50 - (x-8)^2 - x + 8] \cdot dx \\
 &= \int_{x=1}^{x=3} (15x - x^2 - 6) dx \\
 &= \left(\frac{15x^2}{2} - \frac{x^3}{3} - 6x \right) \Big|_1^3 \\
 &= \frac{135}{2} - 9 - 18 - \frac{15}{2} + \frac{1}{3} + 6 = 39\frac{1}{3}.
 \end{aligned}$$

Wie man an diesem Rechenergebnis sieht, ist der Wert des Integrals vom Integrationswege abhängig. Die errechneten Werte sind natürlich nicht ohne gewisse Gesetzmäßigkeit, ihre Beträge nehmen zu, wenn man vom Wege $A'D'B'$ über die Gerade und den Kreisbogen zum Wege $A'C'B'$ übergeht.

Der Wärmebedarf eines idealen Gases bei Zustandsänderungen. Die im vorstehenden durchgeführten Rechnungen scheinen dem Anfänger stets recht abstrakt. Er hält oft die Berechnung eines von der speziellen Wahl des Integrationsweges abhängigen Wertes eines bestimmten Integrals zwar für mathematisch interessant, jedoch ohne jede praktische Bedeutung. Wir wollen an einem thermodynamischen Beispiel zeigen, daß diesen Rechnungen auch ein praktischer Wert zukommt.

Beim idealen Gas war nach dem ersten Hauptsatz (S. 358)

$$(106) \quad dQ = C_v dT + \frac{RT}{V} dV.$$

Die beiden unabhängigen Variablen sind T und V , man nennt sie die Zustandsvariablen, weil durch ihre Angabe der Zustand eines Körpers bestimmt ist. Es soll nun das Gas aus dem Zustande, der durch das Molvolumen V_1 und die absolute Temperatur T_1 gekennzeichnet ist, in einen anderen Zustand, V_2, T_2 , gebracht werden. Dazu ist eine gewisse Wärmemenge Q erforderlich, die wir durch Integration von Gl. (106) errechnen können.

Es ist also

$$Q = \int_{V_1, T_1}^{V_2, T_2} dQ = \int_{V_1, T_1}^{V_2, T_2} \left(C_v dT + \frac{RT}{V} dV \right)$$

dQ ist ein unvollständiges Differential, daher muß das Ergebnis der Integration vom Wege abhängig sein.

Leiten wir den Prozeß so, daß zunächst die Zustandsänderung bei konstantem Volumen (isochorer Teilprozeß) durch Temperaturerhöhung von T_1 auf T_2 und dann bei konstanter Temperatur (isotherm) durch eine Volumenänderung von V_1 auf V_2 erfolgt, so bedeutet das mathematisch eine Integration auf dem ausgezogen gezeichneten Wege I (siehe Fig. 176). Wird dagegen das ideale Gas zuerst isotherm von V_1 auf V_2 expandiert und dann isoehor von T_1 auf T_2 erwärmt, so wird die hierfür benötigte Wärme durch Integration

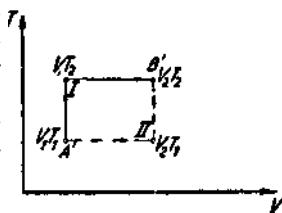


Fig. 176

des Ausdruckes $C_v dT + \frac{RT}{V} dV$ längs des Weges II errechnet.

Längs des Weges I integriert, erhält man

$$Q_I = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT + R T_2 \ln \frac{V_2}{V_1},$$

längs des Weges II hingegen

$$Q_{II} = R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + \int_{T_1}^{T_2} C_v dT.$$

Mithin braucht man, um das Gas aus dem Zustande A' in den Zustand B' zu bringen, beim Prozeß II eine geringere Wärmemenge als beim Prozeß I, weil T_1 kleiner als T_2 ist.

Bringt man ein Mol eines idealen Gases auf dem Wege I aus dem Zustande A' in den Zustand B' und dann anschließend auf dem Wege II in den Zustand A' zurück, so hat sich das Gas bei diesem Prozeß als Stoff nicht geändert, es hat auch sein ursprüngliches Volumen und seine ursprüngliche Temperatur wiedererlangt. Wir haben einen sogenannten Kreisprozeß durchgeführt. Bei diesem Kreisprozeß ist aber eine Wärmemenge Q_0 verbraucht worden. Es ist diejenige Wärmemenge, die sich mathematisch als das Integral auf dem geschlossenen Wege $A' \rightarrow I \rightarrow B' \rightarrow II \rightarrow A'$

errechnet. Der Wert dieses Integrals ist nicht Null, weil dQ kein vollständiges Differential ist.

$$Q_0 = \oint \left(C_v dT + \frac{RT}{V} dV \right) = Q_I - Q_{II} = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT + R T_2 \ln \frac{V_2}{V_1} - R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - \int_{T_2}^{T_1} C_v dT = R \ln \frac{V_2}{V_1} (T_2 - T_1).$$

Diese Wärmemenge stellt das Wärmeäquivalent der Arbeit dar, welche das Gas beim gesamten Kreisprozeß geleistet hat.

Der Carnotsche Kreisprozeß. Ein besonderer, fast in jedem Lehrbuch der Thermodynamik als Beispiel angeführter Kreis-

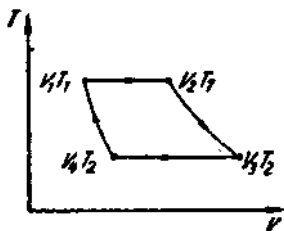


Fig. 177

prozeß ist der sogenannte Carnotsche Kreisprozeß. Auch hierbei handelt es sich im Grunde um die Auswertung des Integrals $\oint dQ$, jedoch wählt man als Integrationswege nicht zwei Isothermen und zwei Isochoren, sondern zwei Isothermen und zwei Adiabaten, durchläuft also in der V, T -Ebene die in Fig. 177 dargestellte Figur in Richtung der Pfeile.

Der Zweck der Durchrechnung des Carnot-Kreisprozesses ist die Feststellung, ob es möglich ist, in einer Maschine, die ununterbrochen arbeitet, Wärme restlos in mechanische Arbeit umzuwandeln. Die Rechnung zeigt die Unmöglichkeit einer solchen Umwandlung, da stets ein Teil der Wärme, der sich nicht in Nutzarbeit überführen läßt, als Wärme übrigbleiben muß.

Das ideale Gas — wir nehmen davon ein Mol —, mit dem man sich den Kreisprozeß durchgeführt denkt, besitzt zunächst das Molvolumen V_1 und die Temperatur T_1 . Nun wird ihm zunächst bei konstanter Temperatur T_1 ($dT = 0$) eine Wärmemenge Q_1 zugeführt, die restlos als Volumenarbeit bei der Ausdehnung des Gases nach außen in Erscheinung tritt. Es ist

$$Q_1 = \int_{V_1, T_1}^{V_2, T_1} \left(C_v dT + \frac{RT}{V} dV \right) = R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = -A_1.$$

Nach Erreichung des Zustandes V_2, T_1 läßt man das Gas weiter expandieren, aber adiabatisch, d.h. bei vollkommenem Wärmeabschluß gegen die Umgebung. Da hierbei zur Arbeitsleistung keine Wärme aufgenommen wird, kühlt sich das Gas auf die Temperatur T_2 ab. Während dieses Teilprozesses ist

$$dQ = 0 = C_v dT + p dV$$

und die vom Gas auf Kosten des Verbrauches eines Teiles seiner inneren Energie geleistete Arbeit ist

$$\int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = -A_2.$$

Nach Erreichung des Zustandes V_3, T_2 wird das Gas isotherm bis auf das Volumen V_4 komprimiert, dabei muß eine Arbeit geleistet werden und eine Wärmemenge Q_2 wird gewonnen.

$$Q_2 = \int_{V_1, T_2}^{V_4, T_2} \left(C_v dT + \frac{RT}{V} dV \right) = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = -A_3.$$

Schließlich wird durch adiabatische Kompression das Molvolumen des Gases wieder zu V_1 gemacht und die dabei auftretende Wärme erhöht die Temperatur des Gases von T_2 auf T_1 . Die am Gas geleistete Arbeit ist

$$\int_{V_1}^{V_4} p dV = - \int_{T_2}^{T_1} C_v dT = -A_4.$$

Da $A_4 = -A_2$ wie $\int_{T_1}^{T_2} C_v dT = - \int_{T_2}^{T_1} C_v dT$ wird bei den beiden adiabatisch geleiteten Teilprozessen keine Arbeit gewonnen. Die vom Gas nach außen abgegebene Arbeit ist also

$$\begin{aligned} -\Delta A &= -A_1 - A_3 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} \\ &= RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}. \end{aligned}$$

Da wir unseren Weg so gewählt haben, daß er wieder nach V_1, T_1 zurückführt, besteht zwischen $\frac{V_2}{V_1}$ und $\frac{V_3}{V_4}$ eine Beziehung.

Beide Quotienten sind nämlich gleich, denn es ist

$$T_1 \cdot V_3^{\kappa-1} = T_2 V_3^{\kappa-1} \quad \text{und} \quad T_2 V_4^{\kappa-1} = T_1 V_1^{\kappa-1}$$

wie sich aus der Gleichung einer Adiabaten (S. 359) ergibt. Also ist

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\kappa-1} \quad \text{und} \quad \frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_3}{V_1}\right)^{\kappa-1},$$

woraus

$$\frac{V_3}{V_2} = \frac{V_4}{V_1} \quad \text{oder} \quad \frac{V_3}{V_4} = \frac{V_2}{V_1}$$

folgt.

Damit wird die beim Kreisprozeß gewonnene Arbeit

$$-AA = R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - R T_2 \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{V_2}{V_1} (T_1 - T_2).$$

Von der dem Gas zugeführten Wärmemenge Q_1 ist also nur der Bruchteil

$$\frac{-AA}{Q_1} = \frac{R \ln \frac{V_2}{V_1} \cdot (T_1 - T_2)}{R \ln \frac{V_2}{V_1} \cdot T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{AT}{T_1}$$

nutzbar in Arbeit verwandelt worden. Dies ist der höchst erreichbare Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine. Es wird in der Thermodynamik gezeigt, daß diese GröÙe unabhängig von der Art des in der Maschine verwendeten Stoffes und unabhängig von der speziellen Art des Kreisprozesses ist.

Der integrierende Faktor

Wir haben gesehen, daß dQ kein vollständiges Differential ist und daher $Q = \int dQ$ eine GröÙe ist, deren Wert von dem Integrationswege abhängt. Das bedeutet, daß die Wärmemenge Q keine ZustandsgröÙe ist; sie hängt nicht nur vom Zustand des untersuchten Körpers ab, sondern auch von der Art, wie der Körper in diesen Zustand gelangt ist. Dies ist recht störend und man hat mit Recht den Wunsch, an Stelle von Q eine andere kalorische GröÙe bei den Rechnungen zu verwenden, die eindeutig durch Angabe des Zustandes bestimmt wäre. Wir werden im folgenden sehen, daß eine solche GröÙe existiert; man nennt sie Entropie. Wie man zwangsläufig zu diesem Begriff geführt wird, wollen wir jetzt zeigen.

Es sei

$$dz = y dx - x dy.$$

ein unvollständiges Differential, denn es ist

$$\frac{\partial M}{\partial y} = 1 \quad \text{und} \quad \frac{\partial N}{\partial x} = -1, \quad \text{also} \quad \frac{\partial M}{\partial y} \neq \frac{\partial N}{\partial x}.$$

Es läßt sich nun immer mindestens eine Funktion finden, man nennt sie den integrierenden Faktor, mit der dz multipliziert zu einem exakten Differential wird.

Wir wollen zeigen, daß z. B. die Funktionen $\frac{1}{y^2}$, $\frac{1}{xy}$ und $\frac{1}{x^2+y^2}$ diese Eigenschaft besitzen.

$$1. \quad \frac{dz}{y^2} = \frac{1}{y} dx - \frac{x}{y^2} dy, \quad \frac{\partial M}{\partial y} = -\frac{1}{y^2}, \quad \frac{\partial N}{\partial x} = -\frac{1}{y^2}.$$

$$2. \quad \frac{dz}{xy} = \frac{1}{x} dx - \frac{1}{y} dy, \quad \frac{\partial M}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial N}{\partial x} = 0.$$

$$3. \quad \frac{dz}{x^2+y^2} = \frac{y}{x^2+y^2} dx - \frac{x}{x^2+y^2} dy,$$

$$\frac{\partial M}{\partial y} = \frac{x^2+y^2-2y^2}{(x^2+y^2)^2} = \frac{x^2-y^2}{(x^2+y^2)^2},$$

$$\frac{\partial N}{\partial x} = -\frac{x^2+y^2-2x^2}{(x^2+y^2)^2} = \frac{x^2-y^2}{(x^2+y^2)^2}.$$

Durch Multiplikation mit dem integrierenden Faktor sind damit aus dem unvollständigen Differential dz drei verschiedene vollständige Differentiale geworden,

$$\frac{dz}{y^2} \equiv du, \quad \frac{dz}{xy} \equiv dv, \quad \frac{dz}{x^2+y^2} \equiv dw$$

und die bestimmten Integrale

$$\int_{x_1, y_1}^{x_2, y_2} du, \quad \int_{x_1, y_1}^{x_2, y_2} dv \quad \text{und} \quad \int_{x_1, y_1}^{x_2, y_2} dw$$

sind unabhängig von dem Integrationswege.

Die Entropie. Für das unvollständige Differential dQ ist die reziproke absolute Temperatur $\frac{1}{T}$ ein integrierender Faktor und damit ist eine neue Funktion S , die Entropie, definiert, deren Differential bei reversibel geleiteten Prozessen

$$\text{ist.} \quad dS = \frac{dQ}{T}$$

An dem speziellen Beispiel des idealen Gases wollen wir zeigen, daß die Entropie eine Zustandsgröße, ihr Differential also exakt ist.

$$dQ = C_v dT + \frac{RT}{V} dV,$$

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{C_v}{T} dT + \frac{R}{V} dV,$$

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{C_v}{T} \right)}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_v}{\partial V} \right)_T = \left[\frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right]_T = \frac{1}{T} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right]_V = 0$$

$$\text{und} \quad \left(\frac{\partial \left(\frac{R}{V} \right)}{\partial T} \right)_V = 0,$$

womit die Behauptung bewiesen ist.

Die Tatsache, daß die Entropie S eine Zustandsgröße ist, wollen wir noch benutzen, um die auf S. 345 verwendete Beziehung

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$$

zu beweisen.

In der allgemeinen Form war

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV.$$

Für das Differential der Entropie folgt hieraus

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV.$$

Da dS ein vollständiges Differential ist, muß gelten

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right] \right)_T &= \left(\frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{p}{T} \right] \right)_V, \\ \frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} \right)_{V,T} &= -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} \right)_{T,V} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - \frac{p}{T^2}. \end{aligned}$$

Die gemischten zweiten Differentialquotienten sind einander gleich und daher wird

$$\begin{aligned} 0 &= -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - \frac{p}{T^2} \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T &= T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p. \end{aligned}$$

Anhang

Aufgaben

Differenziere

1. $y = 6x^4$

2. $y = x^{a+d}$

3. $y = ax^{b+1} - 5$

4. $y = 16x^7 + 5x^4 - 8x$

5. $y = x^4 + ax^4 + 5bx^3 - 10x + 9$

6. $y = x^5 + 4x^3 + 8x^2 - ax - 2$

7. $y = 5(a + bx^2)$

8. $y = \frac{1}{2}x - \frac{5}{6}x^3 + cx - \frac{2}{3}(a + bx)$

9. $y = \frac{a}{b}x^2 + 5x^4 - (5 + c)x^3$

10. $y = (2x - 3)(2x^2 + 4x - 5)$

11. $y = 3x^{1/2} - \frac{2}{11}x^{11/11} + \frac{12}{7}x^{-1/2}$

12. $y = \sqrt[5]{x^6} + 8x\sqrt{x} - \sqrt[12]{x^8}$

13. $y = 24\sqrt[4]{x^3} - 7\sqrt[7]{x^4} - 5x + \frac{5}{\sqrt[3]{x}}$

14. $y = \frac{1}{x^4} - \frac{3}{x^2} + \frac{5}{x\sqrt{x}} + \frac{9}{\sqrt[5]{x^2}}$

15. $y = \frac{4}{x^3} - \frac{a}{x^5} + 2x^6 + \frac{3}{\sqrt{x}} + \frac{1}{4x^2\sqrt{x}}$

16. $y = \sqrt{a^2 - x^2}$

17. $y = \sqrt[3]{(2x-5)^4} + \sqrt[7]{4x-3} - \frac{1}{\sqrt{x}}$

18. $y = a\sqrt{(5x-2)^3} + 7(2x-8)^2$

19. $y = \frac{1}{2x^3 - 5x + 9} + (10 + x)^2$

20. $y = \ln 2x + \lg x^2 + e^x$

$$21. y = \ln \frac{2}{x} + e^{x^1} + e^{\frac{1}{x} + 5}$$

$$22. y = \ln \left(\sqrt[3]{x^2 + 2} \right) + e^{x^3-1} + \sin x$$

$$23. y = \sin 2x + \sin^2 x + e^{\sin x} - \cos \frac{1}{x}$$

$$24. y = \operatorname{tg} a x + \ln \sin x + \operatorname{ctg} e^x$$

$$25. y = \operatorname{tg} \ln x + e^{\operatorname{tg} x^1} + \sin \left(\sqrt{x^2 + 5} \right)$$

$$26. y = \operatorname{Sin} x + \operatorname{Cos} x^2 + \ln \operatorname{Tg} x$$

$$27. y = \arcsin x^2 + \operatorname{arctg} e^x + \operatorname{Ctg} \frac{1}{x}$$

$$28. y = \ln \arcsin x^3 + e^{\operatorname{Sin} x}$$

$$29. y = \operatorname{Sin} \ln x + \frac{1}{\operatorname{Cos} e^x} \quad 30. y = \arcsin \left(\sqrt{1 - e^x} \right)$$

$$31. y = (2 + x) (6x^2 - 14x + 3)$$

$$32. y = (2x^2 - 3x + 4) \sqrt{(2x-1)^3}$$

$$33. y = e^x \cdot x^m + (x+1) \cdot a^x + e^x \cdot \cos 2x$$

$$34. y = e^x \cdot \ln \sqrt{\cos x} + \sin^3 x \cdot \cos x$$

$$35. y = e^{-x} \cdot \operatorname{Sin} x + \sin x \cdot \operatorname{tg} x$$

$$36. y = e^x \cdot \cos x \cdot (x^2 + 3x - 5)$$

$$37. y = (x^2 - 10x + 5) \cdot e^{2x}$$

$$38. y = \frac{x}{\sqrt{1-2x^3}} + x e^{-x}$$

$$39. y = \frac{x + \sqrt{4+x^2}}{x - \sqrt{4+x^2}}$$

$$40. y = \frac{e^x}{x^3 + 3x^2 + 6x + 12}$$

$$41. y = \frac{\sin x}{\ln x} + \frac{e^x}{\cos x}$$

$$42. y = \frac{\operatorname{tg} x^2}{e^{-ix}}$$

$$43. y = \frac{x + \cos^2 x}{\operatorname{Sin} x + \operatorname{Cos} x}$$

$$44. y = \frac{\arcsin x}{\operatorname{arctg} x}$$

$$45. y = \frac{e^x + \ln 3x}{\operatorname{Tg} x}$$

Bestimme $\frac{dy}{dx}$ durch implizite Differentiation

$$46. y^2 + 3x^2 - 7xy = 0$$

$$47. e^{x^2} + e^{y^2} + e^{xy} = 0$$

$$48. \sqrt{x^2 + y^2} = x \sqrt{y}$$

$$49. \sin x y^2 = \cos x^2 y$$

Ermittle die Lage der Extremwerte und Wendepunkte.

50. $y = 2x^3 - 12x^2 - 102x$ 51. $y = \frac{x^3}{2} - x^2 - \frac{15}{2}x$
 52. $y = x^2 e^{-x}$ 53. $y = e^x \cos x$
 54. $y = 5 \sin x - 3x$ 55. $y = \ln x - x^4$
 56. $y = \frac{\ln x}{x^2}$

Bestimme nach einem Näherungsverfahren die in der Nähe von $x = 1$ gelegenen Wurzeln der Gleichungen auf drei Stellen nach dem Komma genau.

57. $x^4 - 10x + 5 = 0$ 58. $x^2 \sin x = 5,5 e^x$
 59. $2x^3 + \lg \sin x = 0$ 60. $x^2 - 2x = e^x$

Entwickle in eine Mac-Laurinsche Reihe.

61. $y = e^{x^2}$ 62. $y = \operatorname{tg} x$
 63. $y = \sin 2x$ 64. $y = \arcsin x$
 65. $y = \operatorname{Sin} x$ 66. $y = \operatorname{Co} x$
 67. $y = \frac{1}{1-x}$ 68. $y = \sqrt[3]{1+x}$

Bestimme die Grenzwerte.

69. $\lim_{x \rightarrow 1} \frac{x^3 - 1}{x^2 - 1}$ 70. $\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sin 4x}{\sin 5x}$
 71. $\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sin 2x}{x}$ 72. $\lim_{x \rightarrow 0} \frac{e^x - e^{-x}}{x}$
 73. $\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\operatorname{tg} x}{x}$ 74. $\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{x^4}{e^{x^2}}$
 75. $\lim_{x \rightarrow 0} \operatorname{tg} x \cdot \ln x$ 76. $\lim_{x \rightarrow 1} \left(\frac{3}{x^2 - 1} - \frac{2}{x - 1} \right)$
 77. $\lim_{x \rightarrow 0} \left(\frac{1-x}{\sin x} - \operatorname{ctg} x \right)$ 78. $\lim_{x \rightarrow 0} \left(\frac{1}{\sin x} - \frac{1}{x} \right)$

Integriere.

$$79. \int \frac{dx}{x} + \int \frac{dx}{\cos^2 x} + \int x^3 dx$$

$$80. \int \left(x^6 + 3x^2 + \frac{1}{1+x^2} \right) dx$$

$$81. \int \left(e^x + \sin x + \cos x - \frac{1}{\sqrt{1-x^2}} \right) dx$$

$$82. \int \left(\sqrt[3]{x^6} + 3x^7 + 2\sqrt[3]{x^3} + 3x^2\sqrt{x} \right) dx$$

$$83. \int \left(\sqrt[6]{x^6} + \frac{5}{\sqrt{x}} - \frac{2x}{\sqrt[3]{x^2}} - \frac{\sqrt{x^3}}{x\sqrt{x}} \right) dx$$

$$84. \int_0^1 (e^x + \sin x + \cos x) dx$$

$$85. \int_0^1 \left(x^3 + 3x^2 + \frac{1}{1+x^2} \right) dx$$

$$86. \int_0^{\pi/4} (\sin x + \cos x) dx$$

$$87. \int_0^3 (\sin x + \cos x + e^x) dx$$

$$88. \int_1^{\infty} \frac{dx}{x^3}$$

$$89. \int_1^{\infty} \left(\frac{1}{1+x^2} + \frac{1}{x^2} \right) dx$$

$$90. \int_{-1}^{+1} \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} + \int_0^1 \frac{dx}{1+x^2}$$

$$91. \int \frac{dx}{x+5}$$

$$92. \int e^{-2x} dx$$

$$93. \int a^x dx$$

$$94. \int e^{2x+3} dx$$

$$95. \int x e^{x^2} dx$$

$$96. \int \frac{dx}{a^2+x^2}$$

$$97. \int \frac{dx}{1+4x^2}$$

$$98. \int \sqrt[3]{2x+5} dx$$

$$99. \int \frac{x dx}{\sqrt{a^2-x^2}}$$

$$100. \int \frac{dx}{x\sqrt{25-x^2}}$$

101. $\int \frac{dx}{x \ln x}$

102. $\int \operatorname{tg} x \, dx$

103. $\int \frac{\cos x \, dx}{\sin^4 x}$

104. $\int \sin^3 x \, dx$

105. $\int \cos^5 x \, dx$

106. $\int \frac{dx}{x^2 \sqrt{25 - x^2}}$

107. $\int \frac{x^5 \, dx}{\sqrt{16 + x^2}}$

108. $\int x e^{2x} \, dx$

109. $\int x^3 e^x \, dx$

110. $\int x^3 \sin x \, dx$

111. $\int \cos^3 x \, dx$

112. $\int \sin^3 x \, dx$

113. $\int \operatorname{arctg} x \, dx$

114. $\int e^x \sin x \, dx$

115. $\int \frac{dx}{(x+5)(x-3)}$

116. $\int \frac{2x^2 + 5x - 3}{(x+1)(x-1)(x-2)} \, dx$

117. $\int \frac{3x^3 + 2x^2 - 7x + 1}{(x-3)(x+5)} \, dx$

118. $\int \frac{x^4 + x^3 - x^2 - x + 1}{x^2 - 1} \, dx$

Ermittle den Wert folgender Integrale mit Hilfe numerischer oder graphischer Methoden.

119. $\int_0^{\pi/4} \cos x \, dx$

120. $\int_1^5 \frac{dx}{x}$

121. $\int_0^1 \frac{dx}{1+x^2}$

122. $\int_{\pi/2}^{\pi/4} \operatorname{ctg} x \, dx$

Ermittle die ersten partiellen Differentialquotienten.

123. $z = 2x + 3y + 5xy$

124. $z = e^{xy} + \sin x^2 y$

125. $z = x \sin y + \sqrt{x^2 - y^2}$

126. $z = \frac{x^3}{\operatorname{tg} y}$

$$127. z = y \ln x + \frac{y}{x^2}$$

$$128. u = x^2 y + z \sin x + x y z$$

$$129. u = e^z + \operatorname{tg} \frac{x}{y} + x^2$$

$$130. v = x^2 z + y \ln u$$

Zeige, daß $\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}$

$$131. z = e^{xy}$$

$$132. z = \sin x y^2$$

$$133. z = x \ln y + x^3$$

$$134. z = y^2 + \ln x + e^{xy}$$

$$135. z = \sqrt{x y + y^2}$$

$$136. z = \operatorname{arctg} \frac{x}{y}$$

Untersuche, ob die Differentiale vollständig sind.

$$137. dz = (3x^2 + 5y) dx + 6e^x dy$$

$$138. dz = \sin x y dx - \cos x y dy$$

$$139. dz = \cos x \cos y dx + \sin x \sin y dy$$

$$140. dz = e^{xy} (x y + 1) dx + x^2 e^{xy} dy$$

$$141. dz = \sqrt{x+y} dx + \sqrt{x-y} dy$$

$$142. dz = (2x + 3y) dx + (3x + 2y) dy$$

Integriere nach Prüfung auf Vollständigkeit.

$$143. dz = y e^{xy} dx + x e^{xy} dy$$

$$144. dz = (3x^2 + 6xy + 6y^2) dx + (3x^2 + 12xy + 1) dy$$

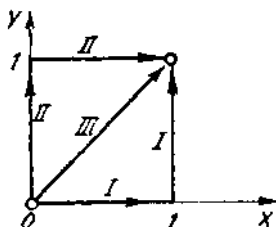
$$145. dz = \frac{dx}{(x+1)(x+2)} + 2e^{2y} dy$$

$$146. dz = (y e^{xy} + y \cos x y + 2x) dx \\ + (x e^{xy} + x \cos x y + 2y) dy$$

$$147. dz = (2 + 6xy - y^2 - 12x^2 y^3) dx \\ + (7 + 3x^2 - 2xy - 12x^3 y^2) dy$$

148. 149. 150. 151. 152. Ermittle den Wert des bestimm-

$$\begin{aligned} x &= 1 \\ y &= 1 \end{aligned}$$



ten Integrals $\int_{x=0, y=0}^x dz$ für die Aus-

drücke in Aufgabe 143 bis 147

1. über das unbestimmte Integral,
2. durch Integration auf den drei
in nebenstehender Skizze gezeigten

153. 154. 155. Zeige, daß dz kein vollständiges Differential ist und integriere längs der drei in der Skizze angegebenen Wege.

$$153. dz = (2x + 3y) dx - \frac{dy}{\sqrt{x^2 + 1}}$$

$$154. dz = \frac{y}{\sqrt{1+x^2}} dx + \frac{x}{1+y^2} dy$$

$$155. dz = y e^x dx + \frac{dy}{\sqrt{4-x^2}}$$

Lösungen

1. $y' = 24x^3$

2. $y' = (a+d)x^{a+d-1}$

3. $y' = a(b+1)x^b$

4. $y' = 112x^4 + 20x^3 - 8$

5. $y' = 8x^7 + 4ax^3 + 15bx^2 - 10$

6. $y' = 5x^4 + 12x^2 + 16x - a$

7. $y' = 10bx$

8. $y' = \frac{1}{2} - \frac{5}{2}x^3 + c - \frac{3}{2}b$

9. $y' = \frac{2a}{b}x + 20x^3 - 3(5+c)x^2$

10. $y' = 12x^2 + 4x - 22$

11. $y' = 5x^{1/2} - x^{3/2} - 2x^{-1/2}$

12. $y' = \frac{6}{5}\sqrt[5]{x} + 12\sqrt{x} - \frac{2}{3\sqrt{x}}$

$$13. y' = \frac{18}{\sqrt[4]{x}} - \frac{4}{\sqrt[7]{x^3}} - 5 - \frac{5}{3x\sqrt[3]{x}}$$

$$14. y' = -\frac{4}{x^5} + \frac{6}{x^3} - \frac{15}{2x^2\sqrt{x}} + \frac{54}{7x\sqrt[3]{x^5}}$$

$$15. y' = -\frac{12}{x^4} + \frac{5a}{x^6} + 12x^5 - \frac{3}{2x\sqrt{x}} + \frac{7}{12x^3\sqrt[3]{x}}$$

$$16. y' = -\frac{x}{\sqrt{a^2 - x^2}}$$

$$17. y' = \frac{8}{3}\sqrt[3]{2x-5} + \frac{2}{\sqrt{4x-3}} + \frac{1}{4x\sqrt{x}}$$

$$18. y' = \frac{15}{2}a\sqrt{5x-2} + 28(2x-8)$$

$$19. y' = \frac{5-4x}{(2x^2-5x+9)^2} + 2(10+x)$$

$$20. y' = \frac{1,868}{x} + e^x \quad (\lg x = 0,434 \ln x!)$$

$$21. y' = -\frac{1}{x} + 2xe^{x^2} - \frac{1}{x^2} \cdot e^{\frac{1}{x^2}+5}$$

$$22. y' = \frac{2x}{3(x^2+2)} + 2xe^{x^2-1} + \cos x$$

$$23. y' = 2\cos 2x + 2\sin x \cos x + \cos x \cdot e^{\sin x} - \frac{1}{x^2} \sin \frac{1}{x}$$

$$24. y' = \frac{a}{\cos^2 ax} + \operatorname{ctg} x - \frac{e^x}{\sin^2 e^x}$$

$$25. y' = \frac{1}{x \cos^2 \ln x} + \frac{2xe^{\lg x^2}}{\cos^2 x^2} + \frac{x \cos \sqrt{x^2+5}}{\sqrt{x^2+5}}$$

$$26. y' = \operatorname{Cof} x + 2x \operatorname{Sin} x^2 + \frac{1}{\operatorname{Sin} x \operatorname{Cof} x}$$

$$27. y' = \frac{2x}{\sqrt{1-x^4}} + \frac{e^x}{1+e^{2x}} + \frac{1}{x^2 \operatorname{Sin}^2 \frac{1}{x}}$$

$$28. y' = \frac{1}{\arcsin x^3} \cdot \frac{3x^2}{\sqrt{1-x^6}} + \operatorname{Coj} x \cdot e^{\sin x}$$

$$29. y' = \frac{\operatorname{Coj} \ln x}{x} - \frac{e^x \sin e^x}{\operatorname{Coj}^2 e^x} \quad 30. y' = -\frac{e^{\frac{x}{2}}}{2\sqrt{1-e^x}}$$

$$31. y' = 18x^2 - 4x - 25$$

$$32. y' = (14x^2 + 19x + 15) \sqrt{2x-1}$$

$$33. y' = e^x (x^m + m x^{m-1} + \cos 2x - 2 \sin 2x) + a^x [1 + (x+1) \ln a] \quad (a^x = e^{x \ln a})$$

$$34. y' = e^x \left(\ln \sqrt{\cos x} - \frac{\operatorname{tg} x}{2} \right) + \sin^2 x (3 \cos^2 x - \sin^2 x)$$

$$35. y' = e^{-x} (\operatorname{Coj} x - \sin x) + \cos x \operatorname{tg} x + \frac{\sin x}{\cos^2 x} \\ = e^{-x} + \sin x \left(1 + \frac{1}{\cos^2 x} \right)$$

$$36. y' = e^x [\cos x (x^2 + 5x - 2) - \sin x (x^2 + 3x - 5)]$$

$$37. y' = 2x e^{2x} (x-9)$$

$$38. y' = \frac{1}{(1-2x^2)^{3/2}} + e^{-x} (1-x)$$

$$39. y' = -\frac{8}{(x - \sqrt{4+x^2})^2 \sqrt{4+x^2}}$$

$$40. y' = \frac{e^x (x^3 + 6)}{(x^3 + 3x^2 + 6x + 12)^2}$$

$$41. y' = \frac{\cos x \cdot \ln x - \frac{\sin x}{x}}{\ln^2 x} + \frac{e^x (\cos x + \sin x)}{\cos^2 x}$$

$$42. y' = 2e^{2x} \left(\frac{x}{\cos^2 x^2} + \operatorname{tg} x^2 \right)$$

$$43. y' = \frac{1-x-\cos 2x-2\sin 2x}{\sin x + \operatorname{Coj} x}$$

$$44. y' = \frac{\frac{\operatorname{arctg} x}{\sqrt{1-x^2}} - \frac{\arcsin x}{1+x^2}}{(\operatorname{arctg} x)^2}$$

$$45. y' = \frac{\left(e^x + \frac{1}{x}\right) \sin x \cos x - e^x - \ln 3 x}{e^{\ln^2 x}}$$

$$46. y' = \frac{7y - 6x}{2y - 7x}$$

$$47. y' = -\frac{y e^{xy} + 2x e^{x^2}}{x e^{xy} + 2y e^{y^2}}$$

$$48. y' = \frac{\frac{\sqrt{y} - \sqrt{x^2 + y^2}}{y} - \frac{x}{2\sqrt{y}}}{\frac{x^2 + y^2}{2\sqrt{y}} - \frac{x}{2\sqrt{y}}}$$

$$49. y' = -\frac{2xy \sin x^2 y + y^2 \cos x y^2}{2xy \cos x y^2 + x^2 \sin x^2 y}$$

$$50. x_{\max} = 2 - \sqrt{21} = -2,58; \quad x_{\min} = 2 + \sqrt{21} = 6,58; \quad x_W = 2$$

$$51. x_{\max} = -\frac{5}{3}; \quad x_{\min} = 3; \quad x_W = \frac{2}{3}$$

$$52. x_{\max} = 2; \quad x_{\min} = 0; \quad x_{W_1} = 2 + \sqrt{2} = 3,414; \\ x_{W_2} = 2 - \sqrt{2} = 0,586$$

$$53. x_{\max} = \frac{\pi}{4} + n\pi \quad (n \text{ gerade oder Null})$$

$$x_{\min} = \frac{\pi}{4} + n\pi \quad (n \text{ ungerade}); \quad x_W = 0 + n\pi;$$

$$54. x_{\max} = 0,93 + n2\pi; \quad x_{\min} = -0,93 + n2\pi; \quad x_W = 0 + n\pi$$

$$55. x_{\max} = +\frac{1}{\sqrt{4}} = 0,707; \quad x_W = \text{imaginär}$$

$$56. x_{\max} = 1,648; \quad x_W = 2,301$$

$$57. x_0 = 1,952$$

$$58. x_0 = 3,319$$

$$59. x_0 = 0,481$$

$$60. x_0 = 0,315$$

$$61. 1 + x^2 + \frac{x^4}{2!} + \frac{x^6}{3!} + \frac{x^8}{4!} + \frac{x^{10}}{5!} + \dots$$

$$62. x + \frac{x^4}{3} + \frac{2x^6}{3 \cdot 5} + \frac{17x^7}{3^2 \cdot 5 \cdot 7} + \frac{62x^9}{3^2 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 9} + \dots$$

$$63. 2x - \frac{2^3 \cdot x^3}{3!} + \frac{2^5 \cdot x^5}{5!} - \frac{2^7 \cdot x^7}{7!} + \frac{2^9 \cdot x^9}{9!} - + \dots$$

$$64. x + \frac{1 \cdot x^3}{2 \cdot 3} + \frac{1 \cdot 3 \cdot x^5}{2 \cdot 4 \cdot 5} + \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot x^7}{2 \cdot 4 \cdot 6 \cdot 7} + \dots$$

$$65. x + \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} + \frac{x^7}{7!} + \frac{x^9}{9!} + \dots$$

$$66. 1 + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} + \frac{x^6}{6!} + \frac{x^8}{8!} + \dots$$

$$67. 1 + x + x^2 + x^3 + x^4 + \dots$$

$$68. 1 + \frac{1}{3}x - \frac{1 \cdot 2}{3 \cdot 6}x^2 + \frac{1 \cdot 2 \cdot 5}{3 \cdot 6 \cdot 9}x^3 - \frac{1 \cdot 2 \cdot 5 \cdot 8}{3 \cdot 6 \cdot 9 \cdot 12}x^4 + - \dots$$

$$69. \frac{3}{2}$$

$$70. \frac{4}{5}$$

$$71. 2$$

$$72. 2$$

$$73. 1$$

$$74. 0$$

$$75. 0$$

$$76. -\infty$$

$$77. -1$$

$$78. 0$$

$$79. \ln x + \operatorname{tg} x + \frac{x^4}{4} + C$$

$$80. \frac{x^7}{7} + x^3 + \operatorname{arctg} x + C$$

$$81. e^x - \cos x + \sin x - \arcsin x + C$$

$$82. \frac{3}{8}x^2\sqrt{x^3} + \frac{3}{8}x^6 + \frac{7}{5}x\sqrt{x^3} + \frac{6}{7}x^3\sqrt{x} + C$$

$$83. \frac{6}{11}x\sqrt{x^3} + 10\sqrt{x} - \frac{2}{3}x\sqrt{x} - \frac{6}{7}x\sqrt{x} + C$$

$$84. e - \cos 1 + \sin 1 = 3,019$$

$$85. \frac{5+\pi}{4} = 2,035$$

$$86. 2$$

$$87. \operatorname{Cos} 3 + \operatorname{Sin} 3 + e^3 - 2 \\ = 38,17$$

$$88. \frac{1}{2}$$

$$89. \frac{\pi}{4} + 1 = 1,785$$

$$90. \frac{5\pi}{4} = 3,927$$

- 91.** $\ln(x+5) + C$ (Substitution $z = x+5$)
92. $-\frac{1}{2}e^{-2x} + C$ ($z = 2x$) **93.** $\frac{1}{\ln a}a^x + C$ ($z = x \ln a$)
94. $\frac{1}{2}e^{2x+3} + C$ ($z = 2x+3$) **95.** $\frac{1}{2}e^{x^2} + C$ ($z = x^2$)
96. $\frac{1}{a} \operatorname{arctg} \frac{x}{a} + C$ ($z = \frac{x}{a}$) **97.** $\frac{1}{2} \operatorname{arctg} 2x + C$ ($z = 2x$)
98. $\frac{3}{8}(2x+5)\sqrt[3]{2x+5} + C$ ($z = 2x+5$)
99. $-\sqrt{a^2-x^2} + C$ ($z = \sqrt{a^2-x^2}$)
100. $-\frac{1}{5} \ln \left(\frac{5 + \sqrt{25-x^2}}{x} \right) + C$ ($x = \frac{5}{z}$)
101. $\ln \ln x + C$ ($z = \ln x$) **102.** $-\ln \cos x + C$ ($z = \cos x$)
103. $-\frac{1}{3 \sin^3 x} + C$ ($z = \sin x$)
104. $-\cos x + \frac{1}{3} \cos^3 x + C$ ($z = \cos x$)
105. $\sin x - \frac{2}{3} \sin^3 x + \frac{1}{5} \sin^5 x + C$ ($z = \sin x$)
106. $-\frac{\sqrt{25-x^2}}{25x} + C$ ($x = 5 \sin z$)
107. $\frac{\sqrt{16+x^2}}{15} (2048 - 64x^2 + 3x^4)$ ($x = 4 \operatorname{Sin} z$, $\operatorname{Cos} z = u$)
108. $\left(\frac{x}{2} - \frac{1}{4}\right)e^{2x} + C$
109. $e^x (x^3 - 3x^2 + 6x - 6) + C$
110. $\cos x (2 - x^2) + 2x \sin x + C$
111. $\frac{1}{2}(x + \sin x \cos x) + C$ **112.** $\frac{1}{2}(x - \sin x \cos x) + C$
113. $x \operatorname{arctg} x - \frac{1}{2} \ln(x^2 + 1) + C$
114. $\frac{1}{2}e^x (\sin x - \cos x) + C$

$$115. \frac{1}{8} \ln \frac{x-3}{x+5} + C$$

$$116. \ln \frac{C(x-2)^3}{(x-1)^2(x+1)}$$

$$117. \frac{3x^2}{2} - 4x + \frac{79}{8} \ln(x-3) + \frac{289}{8} \ln(x+5) + C$$

$$118. \frac{x^3}{3} + \frac{x^2}{2} + \ln C \sqrt{\frac{x-1}{x+1}}$$

$$119. 0,707$$

$$120. 1,609$$

$$121. 0,785$$

$$122. 0,151$$

$$123. \frac{\partial z}{\partial x} = 2 + 5y$$

$$124. \frac{\partial z}{\partial x} = y e^{xy} + 2xy \cos x^2 y$$

$$\frac{\partial z}{\partial y} = 3 + 5x$$

$$\frac{\partial z}{\partial y} = x e^{xy} + x^2 \cos x^2 y$$

$$125. \frac{\partial z}{\partial x} = \sin y + \frac{x}{\sqrt{x^2 - y^2}}$$

$$126. \frac{\partial z}{\partial x} = \frac{3x^2}{\operatorname{tg} y}$$

$$\frac{\partial z}{\partial y} = x \cos y - \frac{y}{\sqrt{x^2 - y^2}}$$

$$\frac{\partial z}{\partial y} = -\frac{x^3}{\sin^2 y}$$

$$127. \frac{\partial z}{\partial x} = \frac{y}{x} - \frac{2y}{x^2}$$

$$128. \frac{\partial u}{\partial x} = 2xy + z \cos x + yz$$

$$\frac{\partial z}{\partial y} = \ln x + \frac{1}{x^2}$$

$$\frac{\partial u}{\partial y} = x^2 + xz$$

$$\frac{\partial u}{\partial z} = \sin x + xy$$

$$129. \frac{\partial u}{\partial x} = \frac{1}{y \cos^2 \frac{x}{y}} + 3x^2$$

$$130. \frac{\partial v}{\partial x} = 3x^2 z \quad \frac{\partial v}{\partial y} = \ln u$$

$$\frac{\partial u}{\partial y} = \frac{-x}{y^2 \cos^2 \frac{x}{y}}$$

$$\frac{\partial v}{\partial z} = x^3 \quad \frac{\partial v}{\partial u} = \frac{y}{u}$$

$$\frac{\partial u}{\partial z} = ez$$

$$131. \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} = e^{xy} + xy e^{xy}$$

$$132. \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} = 2y \cos x y^2 - 2x y^2 \sin x y^2$$

$$133. \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} = \frac{1}{y}$$

$$134. \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} = e^{xy} + xy e^{xy}$$

$$135. \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} = \frac{xy}{4(xy + y^2)^{3/2}}$$

$$136. \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} = \frac{x^2 - y^2}{(x^2 + y^2)^2}$$

$$137. \frac{\partial M}{\partial y} = 5 \qquad \frac{\partial N}{\partial x} = 6e^x$$

$$138. \frac{\partial M}{\partial y} = x \cos xy \qquad \frac{\partial N}{\partial x} = y \sin xy$$

$$139. \frac{\partial M}{\partial y} = \frac{\partial N}{\partial x} = \cos x \sin y$$

$$140. \frac{\partial M}{\partial y} = \frac{\partial N}{\partial x} = xe^{xy}(xy + 2)$$

$$141. \frac{\partial M}{\partial y} = \frac{1}{2\sqrt{x+y}} \qquad \frac{\partial N}{\partial x} = \frac{1}{2\sqrt{x-y}}$$

$$142. \frac{\partial M}{\partial y} = \frac{\partial N}{\partial x} = 3$$

$$143. z = e^{xy} + C$$

$$144. z = x^3 + 3x^2y + 6xy^2 + y + C$$

$$145. z = \ln \frac{x+1}{x+2} + e^{xy} + C$$

$$146. z = e^{xy} + \sin xy + x^2 + y^2 + C$$

$$147. z = 2x + 7y + 3x^2y - xy^2 - 4x^3y^3 + C$$

$$148. e - 1 = 1,718$$

$$149. 11$$

$$150. \ln \frac{4}{3} + e^2 - 1 = 6,677$$

$$151. e + \sin 1 + 1 = 4,559 \qquad 152. 7$$

$$153. \text{ I } 1 - \frac{1}{\sqrt[3]{2}} = 0,293; \quad \text{ II } 3; \quad \text{ III } \frac{5}{2} - \ln(1 + \sqrt[3]{2}) = 1,69$$

$$154. \text{ I } \frac{\pi}{4} = 0,785; \quad \text{ II } \ln(1 + \sqrt[3]{2}) = 0,882;$$

$$\text{ III } \sqrt[3]{2} - 1 + \frac{1}{2} \ln 2 = 0,761$$

$$155. \text{ I } \frac{1}{\sqrt[3]{3}} = 0,577; \quad \text{ II } \frac{1}{2} + e - 1 = 2,218;$$

$$\text{ III } 1 + \frac{\pi}{6} = 1,524.$$

Sach- und Namenregister

- Abgeleitete Funktion 39
abhängige Variable 4
Ableitung, siehe auch Differentiation
Ableitung einer Funktion 39
Ableitung, erste 39, 76
—, zweite 76, 78
—, dritte 79
absoluter Fehler 32
abstoßende Kraft zweier Ionen 62
Abszisse 6
Abszissenachse 6
additive Konstante 47
Adiabatengleichung 63, 359, 372
adiabatischer Prozeß 371
adiabatische Gaskompression 63
A.E.F. 4
Äquivalent, elektrochemisches 213
Äquivalentleitfähigkeit (nach Kohl-
rausch) 50, 352
— bei unendlicher Verdünnung 200
Äquivalenzpunkt 75
Aktivierungsenergie 139
algebraische Gleichungen 167
alkalische Reaktion 58
Alkalität des Kesselspeisewassers 322
Amagat 59
Amsler 281
Amperestundenzähler 225
Ampholyt 83
Amplitude 160
analytische Darstellung einer Funk-
tion 18
Anlaufvorgang 241
Anziehung und Abstoßung zweier
Kerne 62
Archimedes 196, 212
Arrhenius 118
Asymptote 56, 94, 122, 149
Ausdehnungsarbeit, isotherme, eines
Clausiusischen Gases 249
—, —, eines idealen Gases 242
Ausdehnungskoeffizient, linearer 41,
45
—, kubischer 341
Ausgleichsgerade 26, 349
Ausgleichung, lineare 351
—, quadratische 354
Ausgleichsrechnung 349
Auswertung chemischer Analysen
117
Autokatalyse 123, 270
automatische Aufzeichnung von
Funktionen 9
Auszahlmethode 279
Beckmann 23
beschleunigte Bewegung 33
bimolekulare Reaktion 199, 265, 267
binomischer Lehrsatz 43, 95
binomische Reihe 193
Bogenmaß 161
Born und Mayer 169
v. Borries und Kausche 151
Boyle-Mariotte-Gesetz 55
Brechungsgesetz 86
Bunsen-Roscoesches Gesetz 55,
310
Briggscher Logarithmus 93

Carnotscher Kreisprozeß 370
 charakteristische Temperatur 123
 Clausius - Clapeyron - Gleichung 245
 Clausiusssches Gas 249
 Coulombsches Gesetz 62, 244
 Coulometer 225
 Cosinus-Funktion 161
 — -Reihe 190
 Cotangens-Funktion 162
 C_p , C_v , Zusammenhang von 357
 Curie-Gesetz 61, 193
 Curie-Weiß-Gesetz 64

Dampfdruck des Wassers 7
 Dampfdruckkurve des Wassers 245
 Darstellung von Flächen, zeichnerische und modellmäßige 308
 ———Funktionen 5
 — einer Funktion durch eine Kurve 8
 ———die Trennlinie zweier Felder 10
 Davisson und Germer 17
 Debye 273
 Dichte des Wassers 6, 9
 — und Zähigkeit des Wassers 11
 — von Ammoniaklösungen 320
 ———trockener Luft 302, 316
 — verdünnter Schwefelsäure 304
 Dielektrizitätskonstante 25, 62
 Differential 47, 214, 331, 355
 — als Näherung 49
 —, exaktes 355
 —, totales 355
 —, unvollständiges 355
 —, vollständiges 355
 Differentialansatz 48, 214
 Differentialgleichungen, Allgemeines 211
 —, Auflösung von 214
 —, Ordnung und Grad 212

Differentialquotient, siehe Ableitung 39, 40, 91
 —, erster 39
 —, zweiter 78
 —, dritter 79
 —, unestetiger 42
 Differentialquotienten, partielle, erste 333
 —, —, höhere 343
 Differentiation der Exponentialfunktion 120
 — einer Funktion mit konstantem Faktor 44
 —, graphische 90
 — der Hyperbelfunktionen 158
 —, implizite 69
 — eines bestimmten Integrals nach den Grenzen 236
 — des Logarithmus 97, 98
 — einer Konstanten 47
 ———Potenzfunktion 43
 — eines Produktes 125
 ———Quotienten 125
 — einer Summe 45
 — der Winkelfunktionen 164, 165
 — nach der Zeit 41
 — der zyklometrischen Funktionen 166
 Differenzenquotient 39
 Differenz der Molwärmen 341
 Diffusionskoeffizient 137
 Dimension 5
 Di-p-anisylstickstoffoxyd 64
 Divergenz von Reihen 188
 Drehung der Polarisationssebene 24
 Dreieckskoordinaten 313
 Dulong-Petit-Regel 274
 Durchschnittsgeschwindigkeit 37, 40
 Ebenengleichung 306
 —, Abschnittsform 307
 effektive Stromstärke 261

- Einheitslänge 8, 26, 99, 106, 134, 144
 Einheitskreis 160
 Elektrizitätsmenge 277, 279, 281, 285, 288
 Elektrolyse 213
 — mit gleichgerichtetem Wechselstrom 252
 Elektronenbeugung 17, 160
 Elektronenübermikroskop 151
 EMK eines Akkumulators 22
 empirische Funktion 6
 Energie, kinetische 33
 —, potentielle 168
 —, Satz von der Erhaltung 356
 Entropie 373
 Erwärmung eines Körpers 241
 Esterhydrolyse 131
 Esterverseifung 199, 265
 6, Wert für 185
 exaktes Differential siehe vollständiges D.
 explizite Funktion 19
 experimentell ermittelte Funktionen 59, 101, 103, 131, 145
 Exponent, gebrochener 52
 —, negativer 57
 Exponentialfunktion 118, 169, 215
 —, Darstellung und Differentiation 118
 —, negative 128
 —, Reihenentwicklung 185
 —, Tabelle der Werte 121
 e^{-x} , Reihendarstellung 191
 $e^{-\frac{1}{x}}$
 e^{-x^2} 139
 e^{-x^2} 147
 e^{-x^2} , Reihendarstellung 273
 $e^{-x^2} \cdot x^2$ 147
 Exponentialpapier 102, 130
 Exponentialkurve auf Exponentialpapier 130
 Extinktionskoeffizient 137
 Extremwertbestimmung 71, 75, 127, 346
 Extremwert bei einer Funktion zweier Variablen 346
 Fall, freier 36
 —, —, im zähen Medium 211
 Faraday-Gesetz 29, 213, 252
 Fehler, absoluter 32, 49
 —, relativer 32, 50, 339
 —, prozentischer 32
 Fehlerfortpflanzung 49, 339
 Fehlerverteilungsgesetz nach Gauß 147, 272
 Fehlerwahrscheinlichkeit 272
 Flächeninhalt als bestimmtes Integral 223, 229, 233
 Fluchtlinientafel 316
 — mit Parallelleitern, Theorie 321
 Funktion 3
 —, abgeleitete 39
 —, explizite 19
 —, implizite 19
 —, inverse 51
 —, unstetige 14
 —, stetige 13
 Funktionen, eindeutige 13
 —, mehrdeutige 13, 14
 Funktionen einer Veränderlichen 4
 —————, analytische Darstellung 18
 —————, Differentiation 34
 —————, graphische Darstellung 6
 —————, Integration 217
 —————, tabellarische Darstellung 5
 Funktionen zweier Veränderlichen 299
 —————, analytische Darstellung 301
 —————, Darstellung durch eine Fläche im Raume 305

- Integral, das bestimmte, Abschätzung 275
—, —, Auswertung 230
—, —, Auszählmethode 279
—, —, Planimetrieren 281
—, —, Simpsonsche Regel 286
—, —, Trapezformel 283
—, —, Wägemethode 280
—, —, Differentiation nach den Grenzen 236
—, —, als Fläche 229
—, —, Grenzen 225, 231, 233
—, —, Ober- und Untersumme 224
—, —, als Ordinatenzuwachs 229
—, —, im Unendlichen liegende Grenzen 232
—, —, Vertauschung der Grenzen 235
—, —, Vorzeichen 233
Integrale, Grund- 239
—, —, Tabelle 239
Integral, innerer Zusammenhang von bestimmtem und unbestimmtem 226
Integral, unbestimmtes 217, 219
—, —, Auswertung 219
—, —, —, Auszählmethode 291
—, —, —, Simpsonsche Regel 293
—, —, —, Trapezformel 292
—, —, —, graphische 294
—, —, Stammfunktion 219, 229
Integralrechnung 209
Integralzeichen 219
Integrand 216
—, unstetiger 232
Integration 217
—, graphische 294
— durch Partialbruchzerlegung 265
Integration, partielle 256
— durch Reihenentwicklung 271
—, Substitutionsmethode 248
— einer Summe 221
—, Trennung der Variablen 220
— eines unvollständigen Differentials 366
— vollständigen Differentials 360
—, wiederholte 222
Integrationsgrenzen 225, 231, 233
Integrationskonstante 219
Integrationsmethoden 239
Integrationsveränderliche 219
Integrationsweg 363
—, geschlossener 366
integrierender Faktor 372
Interpolation 9, 303
inverse Funktion 51
Inversionstemperatur 338
Ionenabstand 168
Ionenaktivität 93
Ionenminimum eines Ampholyten 83
— des Wassers 82
isoehorer Prozeß 369
isoelektrischer Punkt 85
isothermer Prozeß 369, 371
Iterationsverfahren 175

Jodwasserstoffbildung 139
Jodverteilung 103
Joule-Thomsen-Effekt 337

Kamerlingh Onnes 156
Kapazität 25
kartesisches Koordinatensystem 6, 305
Katalysator 123, 126
Kettenlinie 158
Kettenregel 64, 125, 165
kinetische Energie 33

- kinetische Gastheorie 152
 kleine Größen 195
 Knick 42
 Kohlrausch 50, 352
 kolloidale Goldteilchen 151
 Kolorimetrie 244
 Kompressibilität 41, 341
 Konstante 21
 konstant innerhalb der Meßgenauigkeit 23
 Konvergenz 188
 Konvergenzkriterien 188
 Konzentrationskette 93, 101
 Koordinaten 7
 Koordinatenachsen 6
 Koordinatensystem, Polar- 17
 —, Links- und Rechts- 305
 —, räumlich rechtwinkliges 305
 —, rechtwinkliges 6
 Koordinatentransformation 30
 Koordinatenursprung 6
 Kreisfrequenz 160
 Kreisfunktionen 160
 Kreisprozeß 369
 Kreiszylinderfläche 308
 kritische Daten 88
 — Lösungstemperatur 13
 Krümmung einer Kurve 72
 Kugelfläche 307, 347
 Kurvendiskussion 72
 Kurvenintegral 363
 Kurvenschar 12
 Kurvenstreckung 61, 99, 102, 130, 142
 Küster-Thiel 354

 Lambert-Beersches Gesetz 137, 244
 Landolt-Börnstein 303
 Langevin 157, 254
 Langevin-Funktion 157
 —, Reihenentwicklung 191
 Langevin-Funktion an der Stelle Null 206
 Läufer 113
 Leistung, elektrische 33, 327
 Leiter, logarithmische 98
 Leitertafel 316
 Leitfähigkeit 50, 200, 352
 — von PbCl_2 144
 — der Schwefelsäure 73
 —, spezifische 73, 200
 Lewis 270
 Lichtbrechung 86
 Limes siehe Grenzwert
 Linde-Verfahren 338
 lineare Funktion 28
 Logarithmenbasis 92
 Logarithmentafel 94
 logarithmische Papiere 98
 —, doppelt- 102
 —, einfach- 102, 130, 143
 —, hyperbolisch- 144
 Logarithmus 92
 —, Briggscher 93
 —, dekadischer 93
 —, natürlicher 97
 —, Neperscher 97
 Logarithmisierte Funktion 92
 —, Differentiation 94
 Logarithmuskurve, Streckung 99
 Löslichkeit von Br_2 in KBr 108, 142
 — Kupfersulfat 16
 — $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ 12
 — Natriumsulfat 41
 — schwerlöslicher Salze 93
 Lösungswärme 143

 Mac-Laurin-Reihe 184
 magnetisches Dipolmoment 156
 — Moment, mittleres 156, 260
 Magnetochemie 156
 Massenwirkungsgesetz 56, 82, 85
 Maxima 71, 346

- Maxwell und Boltzmann 139, 152
 mechanische Addition 109
 — Ermittlung des reziproken Wertes 112
 — Multiplikation 110
 mechanisches Quadrieren 111
 mehrdeutige Funktion 13
 Meßfehler 26, 32, 349
 —, Einfluß auf abgeleitete Größen 339
 Methode der kleinsten Quadrate 349
 Millimeterpapier 8
 Minima 71, 346
 Minorante 189
 Mischbarkeit von Anilin und Wasser 13
 mittleres magnetisches Moment 156, 260
 mittlere Molekulargeschwindigkeit 257
 molarer Extinktionskoeffizient 137
 Molsuszeptibilität 193
 Molwärme C_v , Abhängigkeit vom Volumen 345
 — C_p von kondensiertem Ammoniak 13
 — fester Körper nach Debye 273
 — eines idealen festen Körpers 42
 ———zweiatomigen Gases 123
 ———idealen Gases 334
 Molwärmen, Zusammenhang 357
 Momentangeschwindigkeit 37
 monomolekularer Zerfall 123

 Nachgiebigkeit eines Puffersystems 41
 Näherungsgesetze 29, 31, 123
 Näherungsverfahren 167
 —, Konvergenz 175, **177**
 —, Newtonsches **171**
Neper 97

 Nernst 33, 137
 Nernstsehes Auflösungsgesetz 137
 Nernstscher Verteilungssatz 33
 Netztabelle auf Dreieckskoordinaten«papier 313
 — in rechtwinkligen Koordinaten 311
 Neutralpunkt 59
 Neutralreaktion 59, 83
 Newton 138, 171, 212
 Newtonsches Abkühlungs- und Erwärmungsgesetz 138
 Nichtdifferenzierbarkeit 42
 Nomogramme 316
 Normale 91
 N_2O -Zerfall an Goldflächen 250
 ———am Platinkontakt 263
 Nullstellen einer Funktion 166

 Ohmsches Gesetz 330
 Ordinate 7
 Ordinatenachse 6
 Oxyde 62

 Parabeln 33, 182
 Paraboloid, hyperbolisches 309
 parallelverschobene Kurven 47
 paramagnetische Suszeptibilität von O_2 61
 — Stoffe 156
 Paramagnetismus, Theorie 253, 260
 Parameter 12, 88, 311
 Partialbruchzerlegung 265
 partielle Differentiation 331
 — Differentialquotienten 333
 —, höhere 343
 Periodenlänge 252
 Photochemie 55
 Planimeter 234
 Planimetrieren 281
 Poiseuille 301, 339
Pol 56, 281, 295

- Polabstand 295
 Polarachse 17
 Polarisationssebene, Drehung 24, 180
 Polarkoordinatennetz 16
 Polarkoordinatensystem 17
 Poloplanimeter 281
 Polstrahlen 295
 Potentialfunktion 168
 Potentialschritte, Methode der 91
 potentielle Energie 168
 potentiometrische Analyse 74
 — Titration 75, 91
 Potenzfunktionen 21
 Potenzpapiere 102
 Potenzreihe 180
 Produktregel 123
 Proportionalität 24, 105, 108
 —, experimentell ermittelte 25
 — im Potenzpapier 105
 —, umgekehrte 55
 prozentische Fehler 32
 Prozentsatz der aktivierten Mole-
 keln 140

 Quadrant 6
 quadratische Gesetze 33
 Quadrieren am Rechenschieber 111
 Quarzglas, linearer Ausdehnungs-
 koeffizient 45, 47
 Quotientenregel 123

 Reaktion erster Ordnung 129, 251
 —, unimolekulare 250
 Reaktionsgeschwindigkeit 41, 124
 — einer bimolekularen Gasreaktion
 139
 — bei der Oxydation von NO 68
 Reaktionskinetik 139
 Rechenschieber 108
 — **für** Chemiker 117
 —, Division 111, 116
 —, Multiplikation 110, 115

 Rechenschieber, Quadrieren 111, 116
 —, Radizieren 117
 Rechenschieberkonstruktion 113
 Rechenschiebersysteme 113
 Rechenschieberteilen 114
 Rechnen mit kleinen Größen 193
 — Reihen 189
 Registrierstreifen 10
 Reichweite von α -Strahlen 34
 Reiff 12
 Reihe, binomische 193
 — für $\cos x$ 190
 — e^x 185
 — e^{-x} 191
 — e^{-x^3} 273
 — die Langevin-Funktion 192
 — $\ln x$ 187
 — $\sin x$ 183, 190
 —, harmonische 189
 —, MacLaurin- 184
 —, Taylor- 186, 193, 204
 —, unendliche geometrische 96, 183
 Reihen 179
 Reihenkonvergenz u. -divergenz 188
 relativer Fehler 32, 50, 339
 reziproker Wert 112
 Richtungsfeld 216
 Rohrzuckerinversion 129
 Röntgenstrahlbeugung 160
 Rotationsparaboloid 346

 Saccharimetrie 24
 Sattelfläche 349
 Sättigungsdampfdruck des Wassers
 7
 saure Reaktion 59
 Schmiegungsparabeln 183
 schwarzer Körper 106
 Sehwärzungsfläche 310
 Schwingung 160
 Sehnenneigung 38
 Seith 144

- Siedepunkte von Paraffinkohlenwasserstoffen 319
 Siedepunkt des Schwefels 19
 Siedetemperatur des Wassers 30
 Silberabscheidung 29
 Simpsonsche Regel 286, 293
 Sinusfunktion 160
 —, Potenzreihe 183, 190
 Sinuskurve, Flächenberechnung 233
 spezifische Wärme 41
 —, wahre und mittlere 236
 Spiegelung 51
 Spiegellineal 91
 Stammfunktion 219
 —, Ermittlung durch mechanische und numerische Methoden 290
 Stefan und Boltzmann 106
 Steigungsmaß 25
 sterischer Faktor 139
 stetige Funktionen 13
 Stetigkeit 42
 Stickstoff, Druck und Volumen 59
 Stokes 211
 Strahlungsgesetz 106
 Stromstärke, effektive 261
 Stufenkurve 294
 Substitutionsmethode 248
 Summenkurve 46
 symmetrische Kurve 149, 153, 157

 Tabellarische Funktionsdarstellung 5, 303, 304
 Tangensfunktion 162
 Tangente und Normale 90
 Tangentenneigung 34
 Taylor-Reihe 186, 193, 204
 Teilkurven 46
 Temperatur von Ammoniakwasser 9
 — in einem Thermostaten 22
 ternäres Gemisch 313
 —, Analyse 315
 thermodynamische Potenzpapiere 106
 Titrationskurve 75
 totales Differential siehe vollständiges D.
 transzendente Gleichungen 167
 Trapezformel 283, 292
 Trennung der Veränderlichen 220
 Trennungsarbeit für zwei Ionen« 243
 Tribiphenylmethyl 64

 Überlagerung von Teilfunktionen 28
 Übersichtlichkeit der Darstellung 8
 Überströmungsversuch von Gay. Lussac 336
 umgekehrte Proportionalität 55, 105
 Umkehrfunktion 50, 165
 Umkehrregel 52, 71, 120, 166
 unbestimmte Ausdrücke 199, 269
 —, Auswertung 202
 —, wahrer Wert 201
 Unendlichkeitsstelle 56
 unendlich kleine Größen 48
 ungleichmäßige Teilungen 17
 unimolekulare Reaktion 250
 unimolekular siehe monomolekular
 Unsicherheit 32
 Unstetigkeit 13
 Unstetigkeitsstelle 13
 unvollständiges Differential 355, 356, 366

 Vakuumgewicht 196
 van der Waals'sches Gas 19, 70, 88, 197, 336, 337, 342
 van der Waals'sche Zustandsgleichung 19, 70, 88
 —, Näherungsform 197, 337
 Variable 3
 —, abhängige 4
 —, unabhängige 4

- Veränderliche 3
- Verdampfungswärme, molare 246
- Verhältnis der spezifischen Wärmen 359
- Vertauschbarkeit der Differentiationsfolge 344
- Verteilung von Benzoesäure 33
- Verteilungskurven nach Gauß 148, 151
- vollständiges Differential 331, 355, 356, 360, 363, 373
- Volumenarbeit 242, 249, 357

- Wägemethode 280
- Wahl des Maßstabes 8
- Wahrscheinlichkeit eines Fehlers 272
- Wärmebedarf eines idealen Gases 368
- Wärmemenge 357
- Wechselspannung 160
- Wechselstrom, sinusförmiger 252
- Weg-Zeit-Diagramm 35
- Wendepunkt 71
- Wendepunkte mit horizontaler Tangente 75, 80, 88

- Wendepunktsbestimmung 71, 79
- Wheatstonesche Brücke 73
- Widerstand von Drähten 318
- Widerstandskapazität 73
- Wurzeln einer Gleichung 167, 171, 175

- Zähigkeit 11, 118, 211
- Zähigkeitsmessung nach Poiseuille 302, 339
- Stokes 211
- Zahlenfolge 38
- Zehnerpotenzschreibweise 23
- Zeichengenauigkeit 9, 279
- Zunge 113
- Zustandsgleichung für ideale Gase 55, 301, 309
- , van der Waals'sche 19, 70, 88, 197
- Zweideutigkeit 72
- Zwischenfunktion 66
- Zwitterion 84
- zyklometrische Funktionen 165

