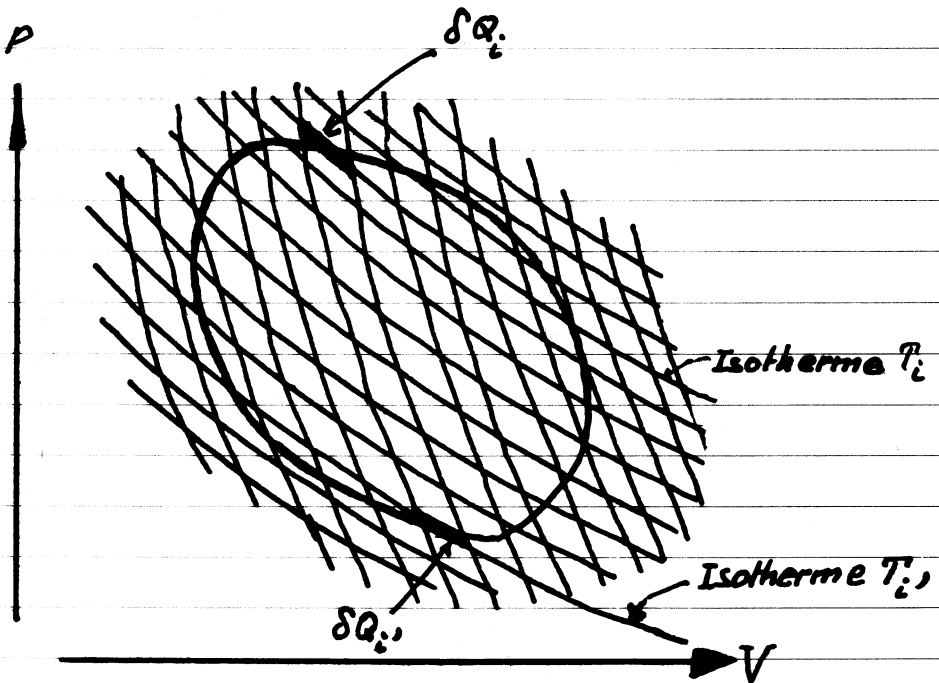


Nerner Känzig

Wärmelehre

Physik II 2. Teil



Physik II

2. Teil

Wärmelehre

Zweiter Teil der Vorlesung "Physik II" gehalten im

Wintersemester 1977/78 an der

Abteilung für Mathematik und Physik

der

Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

von

Werner Känzig

Professor für Experimentalphysik.

4., durchgesehene Auflage 1992

© **vdf Hochschulverlag AG an der ETH Zürich**

www.vdf.ethz.ch

verlag@vdf.ethz.ch

ISBN 978-3-7281-1904-9

DOI 10.3218/1904-9 (open access)

Das vorliegende Manuskript Physik II/2, "Wärmelehre" ist der zweite Teil der zweiten Vorlesung aus dem dreisemestrigen Kurs "Physik I, II, III", der vom Verfasser als Einführung in die Physik an der Abteilung für Mathematik und Physik an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich gehalten wurde. Die Manuskripte dieses Kurses, wie er vom Verfasser das achte (und letzte) Mal gehalten wurde, sind alle im Verlag der Fachvereine erschienen. Die Prüfungserfahrungen und die gescheiterten Fragen von Studenten aus sieben Jahrgängen sind darin berücksichtigt.

- | | |
|--|----------------------------|
| Physik I : "Mechanik und Wellenlehre" | (Sommersemester 1977) |
| Physik II/1 : "Elektrizität und Magnetismus" | } (Wintersemester 1977/78) |
| Physik II/2 : "Wärmelehre" | |
| Physik III : "Quantumphysik" | (Sommersemester 1978) |

Jedes Manuskript baut auf den vorhergehenden auf und nimmt darauf Bezug. Dieser Kurs ist nicht konzipiert als Übersicht über die Physik, als Nachschlagewerk, als Repetitorium oder Formelsammlung. Das Unterrichtsziel ist die Erarbeitung eines ersten Verständnisses der Physik. Auf Anschaulichkeit wird grosser Wert gelegt. Manche Problemkreise werden nur an Beispielen behandelt. Demonstrationsexperimente sind ein wesentlicher Bestandteil dieser Vorlesungen, obwohl sie im Manuskript nur sporadisch erwähnt und noch seltener beschrieben sind.

Manche Abschnitte sind darauf hin angelegt, beim ernsthaften Studenten intellektuelles Unbehagen hervorzurufen, um ihm bewusst zu machen, dass das hier angebotene Verständnis der Physik (und wahrscheinlich jedes Verständnis) nur provisorisch ist, und um das Bedürfnis nach einem tieferen Verständnis zu wecken. Gelegentlich wird auch das naive Falsche dem Richtigen gegenübergestellt.

Die Konzeption dieses Kurses fußt letzten Endes auf der alten Zürcher Tradition der anschaulichen Demonstrationsvorlesungen, die auf P. Debye und P. Scherer zurückgeht. Sie wurde aber sehr stark beeinflusst von dem unvergleichlichen "Feynman Lectures", dem "Berkeley Physics Course" und von den Vorlesungen von Benedek und Villars am M.I.T., "Physics, with illustrative examples from medicine and biology". Diese Bücher werden dem interessierten Studenten als ergänzende und vertiefende Lektüre ganz besonders empfohlen. Der Student, der sich speziell für die Wärmelehre interessiert, greife zu den folgenden einführenden Büchern:

Frederick Reif: "Statistical and thermal physics."

R. Becker: "Theorie der Wärme."

C. Kittel and H. Kroemer: "Thermal Physics".

R. Kubo: "Thermodynamics".

Das vorliegende Manuskript darf nicht als billiger Ersatz für die oben genannten hervorragenden Bücher aufgefasst werden. Es stellt nur die Einführung in die Wärmelehre dar, wie sie tatsächlich in der zweiten Hälfte des Wintersemesters 1977/78 vom Autor geboten wurde, und soll den Studenten motivieren, diese Bücher zur Hand zu nehmen, um tiefer zu schürfen.

Ein Nachteil der vorliegenden Vorlesung mag sein, dass Kenntnisse der Quantenmechanik nicht vorausgesetzt werden. Dies hängt zusammen mit dem Lehrplan der Abteilung für Mathematik und Physik. Erst in der Vorlesung Physik III werden die Physikstudenten in die Quantenmechanik eingeführt.

W.K.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
<u>1. Einleitung</u>	1
1.1. Irreversible Vorgänge	1
1.2. Mechanistische Vorstellungen über die Irreversibilität	2
1.3. Elemente der Wahrscheinlichkeitsrechnung	7
1.4. Irreversibilität und Zufallsbewegung	11
1.5. Zwei verschiedene Betrachtungsweisen	18
<u>2. Kinetische Theorie der Gase</u>	19
2.1. Der Gasdruck	19
2.2. Äquipartition	24
2.2.1. Das Gasgemisch	24
2.2.2. Modell für ein ideales Gas aus zweiatomigen Molekülen	28
2.3. Die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung	32
<u>3. Schwankungen, Irreversibilität und Reibung</u>	41
3.1. Die Brown'sche Bewegung	41
3.2. Das Widerstandsausschauen	46
3.3. Phänomenologie der Diffusion	48
3.3.1. Definition des Diffusionskoeffizienten	48
3.3.2. Die Diffusionsgleichung	50
3.4. Wärmeleitung	54
3.4.1. Der Koeffizient der Wärmeleitung	54
3.4.2. Wärmeleitung in einem Gas	55
3.4.3. Die Wärmeleitungsgleichung	57

4. Der erste Hauptsatz der Wärmelehre

4.1. Formulierungen	59
4.2. Zustandsvariable und Zustandsgleichungen	61
4.2.1. Die thermische Zustandsgleichung des idealen Gases	61
4.2.2. Die thermische Zustandsgleichung der realen Gase	65
4.2.3. Weitere Beispiele für thermische Zustandsgleichungen	76
4.3. Einige Anwendungen des ersten Hauptsatzes	79
4.3.1. Die Molwärme von Gasen	79
4.3.2. Adiabatische, reversible Zustandsänderungen	86

5. Der zweite Hauptsatz der Wärmelehre

5.1. Über die Umwandlung von Wärme in Arbeit	89
5.1.1. Das perpetuum mobile zweiter Art	89
5.1.2. Der Carnot'sche Kreisprozess	98
5.1.3. Der Stirling'sche Kreisprozess. Verallgemeinerung.	102
5.1.4. Wärmepumpen und Kühlmaschinen	105
5.1.5. Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes	107
5.2. Die Entropie	109
5.2.1. Die Entropie als Zustandsfunktion	109
5.2.2. Änderungen der Entropie	114
5.2.3. Entropie und Wahrscheinlichkeit	118

6. Zum Formalismus der Thermodynamik

6.1. Die Helmholtz'sche freie Energie Φ	121
6.1.1. Die Definition der Helmholtz'schen freien Energie	121
6.1.2. Ein Minimum-Prinzip	123
6.2. Die Gibbs'sche freie Energie G	125
6.3. Extensive und intensive Variable	127
6.4. Der kanonische Formalismus aufgebaut auf dem Helmholtz-Potential	130
6.5. Minimum-Prinzip und Kondensation	137

1. Einleitung

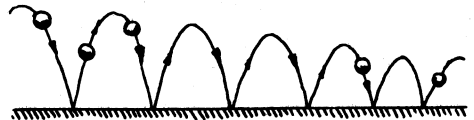
1.1. Irreversible Vorgänge

Das Wesen der Wärme beruht auf der Existenz irreversibler Prozesse. Wir verstehen darunter Prozesse, die in umgekehrter zeitlicher Sequenz nie beobachtet werden. Wenn man einen irreversiblen Prozess filmt, z.B. den Brand eines Hauses, und dann den Film rückwärts abspielt, so stellt die Filmvorführung einen Prozess dar, der nie vorkommt.

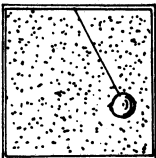
Beispiele aus der Physik.

① Hüpfender Ping-Pong-Ball:

die Höhe der Sprünge nimmt ab von Sprung zu Sprung. Das Umgekehrte wird nie beobachtet.



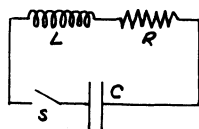
② Pendel im Gas schwingend.



Die Amplitude nimmt ab mit der Zeit, und das Gas erwärmt sich. Die Anfangsenergie des Pendels ist nach einiger Zeit an das Gas abgegeben worden. Man beobachtet aber

nie, dass das Pendel vom Gas wieder aufgeschaukelt wird, wobei sich das Gas abkühlt. Man beobachtet nur, dass das Pendel kleine Zitterbewegungen ausführt, da sich die Stöße der Moleküle auf die Pendelmasse nicht genau herausmitteln. Damit das Pendel einen starken Stoss bekäme müssten sich sehr viel mehr Moleküle z.B. von links nach rechts als von rechts nach links bewegen. Offenbar ist dies sehr unwahrscheinlich.

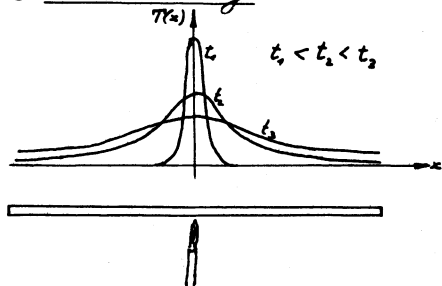
③ Schwingkreis mit ohm'schem Widerstand.



Der Kondensator C sei geladen. Zur Zeit $t=0$ wird der Schalter S geschlossen. Es entsteht eine gedämpfte Schwingung $I(t) = I_0 e^{-\frac{R}{L}t} \sin \Omega t$ (Elektrizität und Magnetismus S. 204). Die im Kondensator gespeicherte Energie wird im Widerstand in Joule'sche Wärme umgewandelt. Ersatz von t durch $-t$ führt auf den zeitlich umgekehrten Vorgang, eine anschwellende Schwingung. Diese wird bei diesem System nie beobachtet, auch dann nicht, wenn man mit einer Flamme Wärme in den Widerstand hineinsteckt.

Die Irreversibilität manifestiert sich bereits in der Differentialgleichung $\frac{d^2 I}{dt^2} + \frac{R}{L} \frac{dI}{dt} + \frac{1}{LC} I = 0$. Die Zeitumkehr führt dt in $-dt$ über, sodass das Dämpfungsglied $\frac{R}{L} \frac{dI}{dt}$ das Vorzeichen wechselt. (Alle ungeraden Ableitungen nach der Zeit wechseln das Vorzeichen). Die neue Differentialgleichung hat eine anschwellende Schwingung als Lösung.

④ Wärmeleitung

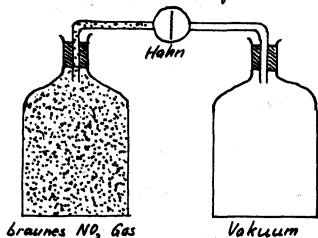


Ein Kupferstab wird in der Mitte mit einem Bunsenbrenner für kurze Zeit erhitzt und dann sich selber überlassen. Die anfängliche Temperaturverteilung $T(x)|_{t_1}$ kehrt nicht zurück, auch wenn man beliebig lange wartet. Auch hier

manifestiert sich die Irreversibilität in der Differentialgleichung für die Funktion $T(x, t)$, der sog. Wärmeleitungsgleichung, in der

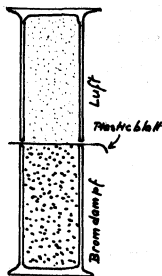
die erste Ableitung nach der Zeit auftritt: $\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{sc} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$ (λ = Koeffizient der Wärmeleitung, s = Dichte, c = spezifische Wärme. Vgl. Elektrizität und Magnetismus S. 216.)

⑤ Überströmungsversuch



Die linke Flasche ist mit NO_2 Gas, das infolge seiner braunen Farbe gut sichtbar ist, gefüllt. Die Flasche rechts ist evakuiert. Öffnet man den Hahn, der beide Flaschen verbindet, dann strömt NO_2 Gas in die Flasche rechts, bis in beiden Flaschen dieselbe Gasdichte herrscht. Man hat aber nie beobachtet, dass sich das Gas von selber wieder in einer der beiden Flaschen sammelt.

⑥ Mischung zweier Gase durch Diffusion



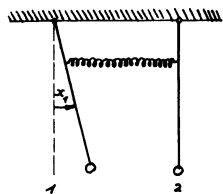
Der untere Glaszylinder ist mit Bromdampf gefüllt, der infolge seiner braun-gelben Farbe sichtbar ist. Der obere Glaszylinder enthält Luft. Zieht man die Plastikfolie heraus, werden sie beginnen sich die Gase langsam zu mischen. Es dauert mehrere Stunden, bis sich der Farbunterschied ausgeglichen hat. Die beiden Gase werden sich aber nie von selber entmischen.

1.2. Mechanistische Vorstellungen über die Irreversibilität.

Eine Differentialgleichung, in der ungerade Ableitungen nach der Zeit auftreten, gibt uns noch keinen tiefen Einblick in die physikalischen Hintergründe der Irreversibilität. Zur Illustration der physikalischen Problematik betrachten wir hier mechanische Systeme: Bei vielen Freiheitsgraden kann man zu Vorgängen gelang-

gen, die so etwas wie Irreversibilität zeigen, und zwar auch dann, wenn in den Bewegungsgleichungen nur gerade Ableitungen nach der Zeit auftreten.

① Zwei gekoppelte gleiche Pendel. (Physik I, S. 195).



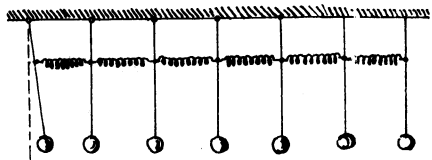
Der Ausgangszustand sei der folgende:

Bei $t=0$ sind beide Pendel in Ruhe. Nur das Pendel 1 ist ausgelenkt um $x_1(0) = C$ und wird aus dieser Lage losgelassen. Die Lösung der Bewegungsgleichungen lautet für diese Anfangsbedingungen

$$\left. \begin{aligned} x_1(t) &= C \cos\left(\frac{\Omega_1 + \Omega_2}{2} t\right) \cos\left(\frac{\Omega_1 - \Omega_2}{2} t\right) \\ x_2(t) &= C \sin\left(\frac{\Omega_1 + \Omega_2}{2} t\right) \sin\left(\frac{\Omega_1 - \Omega_2}{2} t\right) \end{aligned} \right\} \text{ wobei } \Omega_1 \text{ und } \Omega_2 \text{ die Frequenz} \\ \text{der symmetrischen bzw. antisymmetrischen Normalbewegung sind.}$$

Ersetzt man t durch $-t$, so ändert sich an den Bewegungsgleichungen nichts, da diese nur die zweite Ableitung nach der Zeit enthalten. (Auch an der obigen Lösung ändert sich in diesem Spezialfall nichts). Die Bewegung ist sicher reversibel. Wenn das Verhältnis $\frac{\Omega_1 + \Omega_2}{\Omega_1 - \Omega_2}$ rational ist, dann kehrt das System sogar von selbst nach endlicher Zeit wieder in den Ausgangszustand zurück. Die Bewegung ist dann nicht nur reversibel, sie ist streng periodisch. Wenn das obige Verhältnis irrational ist, dann kehrt das System nie von selber in den genauen Anfangszustand zurück. Die Bewegung ist nicht streng periodisch. Trotzdem ist sie völlig reversibel. Man kann die Anfangsbedingungen ohne weiteres so wählen, dass sie im umgekehrten Sinne abläuft. Reversibilität und zeitliche Periodizität sind nicht dasselbe.

② Sieben gleiche gekoppelte Pendel (Physik I, S. 204)



Wir lenken das erste Pendel aus, und lassen das System aus der Ruhe heraus los. Nach kurzer Zeit sind alle Pendel in Bewegung. Man muss

lange warten, bis sich wieder im Zustand einstellt, der dem Ausgangszustand gleicht. In diesem Sinne ist es unwahrscheinlich, dass man das System in einem solchen Zustand antrifft. Es ist auch unwahrscheinlich, dass man das System in einem Schwingungszustand antrifft, der sich im Laufe der Zeit dem oben beschriebenen Ausgangszustand annähert.

Wesentlich ist nun der Vergleich mit den zwei gekoppelten gleichen Pendeln. Dort stellt sich nach kurzer Zeit $t^* = \frac{2\pi}{\Omega_1 - \Omega_2}$ (Physik I, S. 199) ein Zustand ein, der dem Ausgangszustand gleicht. Bei sieben gekoppelten Pendeln muss man im allgemeinen viel länger warten. Der Bruchteil der Zeit, in dem sich das System in einem Zustand befindet, der dem Ausgangszustand gleicht, nimmt ab mit zunehmender Zahl der Pendel. Man kann sagen, dass dieser Zustand mit zunehmender Zahl der Freiheitsgrade des Systems immer unwahrscheinlicher wird.

③ Federkette



Die Federkette sei zunächst in der Ruhelage. Dann werde der ersten Masse eine Anfangsgeschwindigkeit v erteilt. (Die Massen sollen sich nur längs x bewegen können.) Nach einiger Zeit bewegen sich alle Massen. Eine Gesetzmässigkeit lässt sich dabei von Auge nicht erkennen. Es läuft zwar am Anfang eine Art Wellenbuckel durch die Kette. Er wird am Ende reflektiert und läuft zurück. Wegen der Dispersion fließt er aber auseinander (Physik I, S. 291-300) und hinterlässt auf seinem Wege bewegte Massen. Ein Zustand der Kette, der dem Anfangszustand gleicht, wird höchstens nach sehr, sehr langer Zeit beobachtet. Und diese Zeit nimmt gewaltig zu mit der Zahl der Massen, die die Federkette enthält. In diesem Sinne ist es sehr unwahrscheinlich, dass man je wieder einen Zustand beobachtet, der dem gewählten Anfangszustand gleicht. In diesem Sinne ist der Vorgang irreversibel.

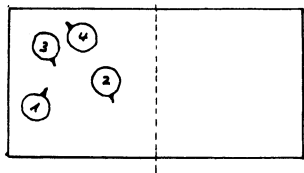
Man kann diesem Beispiel der Irreversibilität insofern kritisch gegen-

überstehen, als sich bei $t=0$ von den vielen Massen m des Systems nur eine einzige bewegt. Wir betrachten deshalb noch ein System, bei dem die "Besonderheit" des Ausgangszustandes ganz anders geartet ist:

④ Überströmungsversuch mit elastischen Kugeln

Einen Zusammenhang zwischen Irreversibilität und Wahrscheinlichkeit eines Zustandes eines Vielteilchensystems kann man finden durch Betrachtung eines stark idealisierten Modells für den auf S. 3 beschriebenen Überströmungsversuch. Das Experiment lässt sich (für nicht allzugrosse Teilchenzahl) auf dem Computer simulieren. Wir präsentieren die Daten aus dem Buch von F. Reif: Statistical Physics.

a. Überströmungsversuch mit vier Kugeln: Die "Besonderheit" des Ausgangszustandes besteht darin, dass sich alle vier Kugeln zur Zeit $t=0$ in der

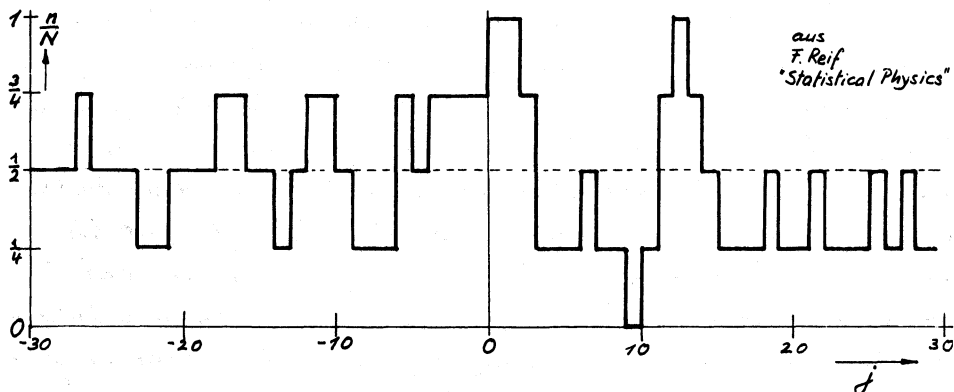


linken Hälfte des Gefässes befinden. Sie sind in zufälliger Lage und haben zufällige Geschwindigkeiten. Die Zusammenstösse der Kugeln miteinander und mit den Wänden des Gefässes seien vollkommen elastisch. Nach aufeinanderfolgenden Zeitintervallen der konstanten Dauer T_0 wird die Lage der Kugeln registriert. Auch die Vorgeschichte des Systems wird rekonstruiert, indem man im Ausgangszustand die Geschwindigkeiten reversiert.

Wir interessieren uns dafür, wie sich die Verteilung der Kugeln auf die beiden Hälften des Gefässes im Laufe der Zeit entwickelt. Die Skizze auf S. 7 zeigt den Bruchteil $\frac{n}{N}$ der Zahl der Kugeln, deren Mittelpunkte in der linken Hälfte des Gefässes liegen als Funktion der Nummer j des Zeitintervalls, im wesentlichen also als Funktion der Zeit $t = jT_0$. Gemäss den Anfangsbedingungen ist bei $t=0$ (also $j=0$) $\frac{n}{N} = 1$. Aber auch in anderen Zeitintervallen kann es vorkommen, dass sich alle Kugeln in derselben Hälfte des Gefässes be-

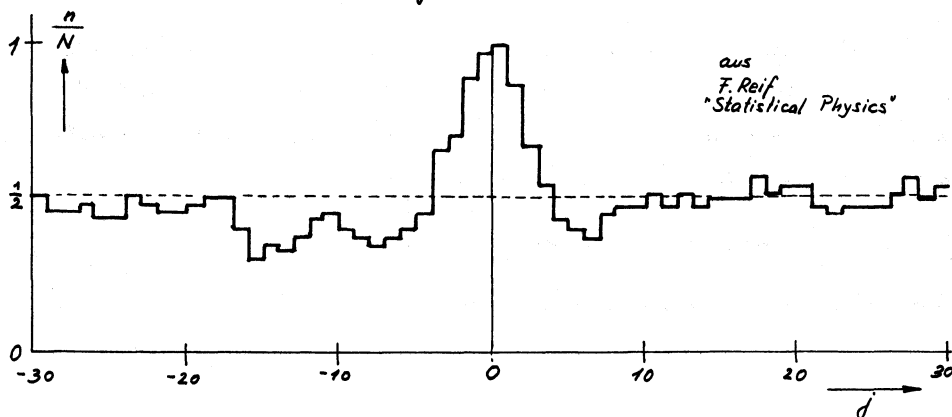
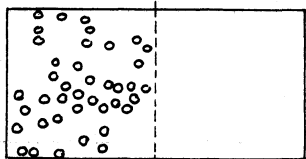
finden. Wir interessieren uns dafür, wie sich die Verteilung der Kugeln auf die beiden Hälften des Gefässes im Laufe der Zeit entwickelt. Die Skizze auf S. 7 zeigt den Bruchteil $\frac{n}{N}$ der Zahl der Kugeln, deren Mittelpunkte in der linken Hälfte des Gefässes liegen als Funktion der Nummer j des Zeitintervalls, im wesentlichen also als Funktion der Zeit $t = jT_0$. Gemäss den Anfangsbedingungen ist bei $t=0$ (also $j=0$) $\frac{n}{N} = 1$. Aber auch in anderen Zeitintervallen kann es vorkommen, dass sich alle Kugeln in derselben Hälfte des Gefässes be-

finden. Führt man die Statistik über eine sehr grosse Zahl von Zeitintervallen, d.h. über sehr lange Zeit, so findet man, dass der Bruchteil der



Zeitintervalle, in denen alle Kugeln z.B. in der linken Hälfte des Gefässes anzutreffen sind, $(\frac{1}{2})^4$ beträgt. Dies ist gerade die Wahrscheinlichkeit, dass bei zufälligem Platzieren der 4 Kugeln im Gefäss alle in dieselbe Hälfte fallen.

b. Überströmungsversuch mit 40 Kugeln: Der Bruchteil $\frac{n}{N}$ der Anzahl der Kugeln, deren Mittelpunkt im Zeitintervall j , d.h. zur Zeit $t = jT_0$, in der linken Hälfte des Gefässes liegen, sieht nun wie folgt aus:



Die Chance, dass man ein Zeitintervall $j \neq 0$ findet, in welchen die Mittelpunkte aller Kugeln wieder in der linken Hälfte des Gefässes zu finden sind, ist verschwindend klein geworden: Nur in einem

8

Zeitintervall aus 2^{40} ist dieses Ereignis zu erwarten. Man kann sagen, dass die Wahrscheinlichkeit für das Eintreffen eines solchen Ereignisses $(\frac{1}{2})^{40}$ beträgt. Die Irreversibilität beim Überströmungsversuch kann also dahin interpretiert werden, dass es äusserst unwahrscheinlich ist, dass man das System in einem Zustand antrifft, in welchem alle Kugeln in derselben Gefässhälfte anzutreffen sind. Der angenommene (bzw. im Experiment künstlich hergestellte) Ausgangszustand ist ein solcher Zustand. Schon nach wenigen Zeitintervallen nach dem "Start" bei $j=0$ bzw. $t=0$ schwankt der Bruchteil $\frac{n}{N}$ nur noch wenig um den Wert $\frac{1}{2}$. Dieser entspricht einer Verteilung, die man mit grosser Wahrscheinlichkeit erhält, wenn man die 40 Kugeln auf zufällige Weise im ganzen Gefäss verteilt.

Das betrachtete System geht vom selbst irreversibel von einem unwahrscheinlichen Zustand in einen wahrscheinlicheren Zustand über.

1.3. Elemente der Wahrscheinlichkeitsrechnung

Bei den Betrachtungen über die Irreversibilität haben wir bereits den Begriff der Wahrscheinlichkeit benutzt. Für diejenigen Studenten, die nicht damit vertraut sind, sei er hier kurz erläutert.

Der Begriff der Wahrscheinlichkeit.

Betrachte als Beispiel eine Urne, die N Kugeln ent-

hatte. Unter diesen N Kugeln seien N_+ rot. Man entnimmt nun (mit verbundenen Augen) der Urne eine Kugel, notiert deren Farbe, legt sie wieder in die Urne zurück und mischt die Kugeln in der Urne. Das Experiment werde sehr viele Male wiederholt, streng genommen unendlich viele Male. Die Wahrscheinlichkeit w_+ , dass man eine rote Kugel zieht kann definiert werden als

$$w_+ = \frac{\text{Anzahl der Fälle, wo eine rote Kugel gezogen wurde}}{\text{Totalzahl der Versuche}}$$

Es darf als evident betrachtet werden, dass $w_+ = \frac{N_+}{N}$. Enthält die Urne nur rote Kugeln, dann ist $N_+ = N$ und $w_+ = 1$. Dies entspricht der Gewissheit.

Die entweder-oder-Wahrscheinlichkeit.

Die Urne enthalte N Kugeln, darunter N_+ rote und N_g grüne. Der Rest sei weiss, d.h. nicht farbig. Die Zahl der farbigen Kugeln ist also $N_f = N_+ + N_g$.

Frage: Wie gross ist die Wahrscheinlichkeit, dass man eine rote oder eine grüne Kugel zieht? Es soll nicht darauf ankommen, ob die Kugel rot oder grün sei. Man notiert (neben der Totalzahl der Züge) die Zahl der Fälle, wo man eine farbige Kugel zieht. Nach dem ersten Beispiel muss dann gelten

$$w_{\text{rot oder grün}} = w_{\text{farbig}} = \frac{N_f}{N} = \frac{N_+ + N_g}{N} = \frac{N_+}{N} + \frac{N_g}{N} = w_+ + w_g$$

Die entweder-oder-Wahrscheinlichkeit ist die Summe der einzelnen Wahrscheinlichkeiten.

Die sowohl-als-auch-Wahrscheinlichkeit.

Betrachte zwei unabhängige Urnen. Unabhängig soll heissen, dass kein Kanal existiert, durch welchen Kugeln von einer Urne in die andere rollen können. Die erste Urne enthalte N Kugeln, von denen N_1

rot sind. Die zweite Urne soll auch N Kugeln enthalten, von denen aber N_2 rot sind. Man greift nun mit der linken Hand in die erste und mit der rechten Hand in die zweite Urne. Dies gilt als ein Versuch.

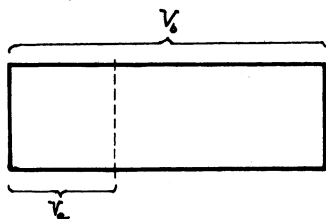
Frage: Wie gross ist die Wahrscheinlichkeit, dass man in einem Versuch sowohl aus Urne 1 als auch aus Urne 2 eine rote Kugel zieht? Nach Beispiel 1 ist (bei sehr vielen Versuchen) der Bruchteil der Fälle, in denen aus der Urne 1 eine rote Kugel gezogen wird $w_1 = \frac{N_1}{N}$.

Von all den Fällen, in denen aus der Urne 1 eine rote Kugel gezogen wird, ist der Bruchteil $w_2 = \frac{N_2}{N}$ so beschaffen, dass auch aus der Urne 2 eine rote Kugel herausgegriffen wird. Die gesuchte Wahrscheinlichkeit ist damit

$$w_{\text{sowohl aus 1 als auch aus 2}} = w_1 \cdot w_2$$

Die sowohl-als-auch-Wahrscheinlichkeit ist bei unabhängigen Ereignissen gleich dem Produkt der einzelnen Wahrscheinlichkeiten.

Damit sind wir in der Lage, die auf S. 7 und S. 8. genannten Wahrscheinlichkeiten zu verstehen: In ein Gefäss vom Volumen V_0 werden regellos N Teilchen platziert.



Wie gross ist die Wahrscheinlichkeit, dass alle N Teilchen in das Teilvolumen V_a fallen?

Die Wahrscheinlichkeit, dass das Teilchen No. 1 in das Teilvolumen V_a fällt, ist evidenterweise $\frac{V_a}{V_0}$. Da die Teilchen nach Voraussetzung unabhängig sein sollen (Sie dürfen sich weder anziehen noch abstossen!), ist die Wahrscheinlichkeit, dass sowohl das erste, als auch das zweite, als auch das dritte ... als auch das i -te, als auch das N -te Teilchen in das Teilvolumen V_a fällt, gleich dem Produkt $\frac{V_a}{V_0} \cdot \frac{V_a}{V_0} \cdot \dots \cdot \frac{V_a}{V_0} \cdot \frac{V_a}{V_0} = \left(\frac{V_a}{V_0}\right)^N$.

Man kann das Problem auch auf folgende Weise stellen: 11
 In einem Gefäss vom Volumen V_0 befinden sich N unabhängige, d.h. nicht wechselwirkende Teilchen in regelloser Bewegung. Wie gross ist die Wahrscheinlichkeit, dass man alle N Teilchen gleichzeitig im Teilvolumen V_a antrifft? Diese Wahrscheinlichkeit kann wie folgt definiert werden: Man beobachtet das System über sehr lange Zeit und bestimmt den Bruchteil dieser Zeit, in welchem alle Teilchen gleichzeitig im Teilvolumen V_a sind. Er beträgt $\left(\frac{V_a}{V_0}\right)^N$.

Erwartungswerte oder Mittelwerte.

Beispiel: Betrachte 1 Mol eines einatomigen Gases, etwa Argon. Von den $N_0 = 6.02 \times 10^{23}$ Atomen hat jedes eine andere kinetische Energie E . Sei $N(E)dE$ die Zahl der Atome, deren kinetische Energie zwischen E und $E+dE$ liegt. Es gilt dann $\int N(E)dE = N_0$. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Atom dieses Gases eine kinetische Energie hat, die zwischen E und $E+dE$ liegt, darf wegen der grossen Zahl N_0 geschrieben werden als

$$w(E)dE = \frac{N(E)dE}{N_0} = \frac{N(E)dE}{\int N(E)dE}$$

die Wahrscheinlichkeit, dass ein Atom eine kinetische Energie hat, die entweder im ersten Intervall, oder im zweiten, oder im dritten, oder ... liegt ist nach S. 9 die Summe

$$\int_0^\infty w(E)dE = \frac{\int_0^\infty N(E)dE}{\int_0^\infty N(E)dE} = 1 \quad (\text{die Wahrscheinlichkeit, dass man ein Atom herausgreift, dessen kinetische Energie irgendwo zwischen 0 und } \infty \text{ liegt, muss natürlich die Gewissheit sein!})$$

Der Mittelwert (Erwartungswert) der kinetischen Energie ist in üblicher Weise definiert als die Summe der kinetischen Energien aller Atome dividiert durch die Anzahl der Atome

$$\langle E \rangle = \frac{\int_0^\infty E N(E)dE}{N_0} = \int_0^\infty E w(E)dE$$

Verallgemeinerung: Die Wahrscheinlichkeit, dass eine Variable x einen Wert annimmt, der zwischen x und $x+dx$ liegt, sei $w(x)dx$. Die Wahrscheinlichkeit, dass eine Funktion $f(x)$ einen Wert hat zwischen $f(x)$ und $f(x+dx)$, ist dann offensichtlich auch $w(x)dx$. Nach dem obigen Beispiel ist dann der Erwartungswert der Funktion $f(x)$ gegeben durch

$$\langle f(x) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) w(x) dx$$

(Bei mehrdeutigen Funktionen ist Vorsicht am Platz).

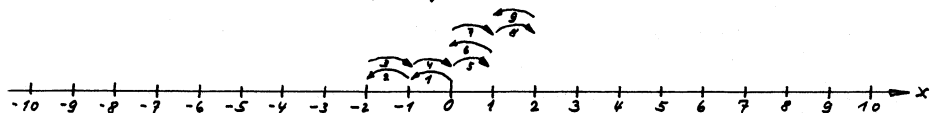
1.4. Irreversibilität und Zufallsbewegung.

Die grosse Zahl der Freiheitsgrade der betrachteten mechanischen Modelle hat auf statistische Beziehungen geführt, die ein rohes Verständnis der Irreversibilität ermöglichen. In diesem Abschnitt wollen wir mechanische Vorstellungen ganz auf der Seite lassen und zeigen, dass rein zufällige Bewegung von vielen Teilchen auf Irreversibilität führt.

Experiment: Ein Tropfen konzentrierte $KMnO_4$ -Lösung wird in Wasser gegeben. Die rote Farbe der MnO_4^- -Ionen gestattet, zu beobachten, wie sich die Lösung langsam im Wasser ausbreitet. Der Tropfen "diffundiert" auseinander. Es ist nicht etwa die elektrische Abstossung der MnO_4^- -Ionen, die dafür verantwortlich gemacht werden kann; denn die Lösung enthält gleich viele K^+ -Ionen, ist also elektrisch neutral.

Tatsächlich kann das Auseinanderdiffundieren des Tropfens durch rein zufällige Bewegung der Teilchen beschrieben werden. Die statistischen Gesetzmässigkeiten sollen hier anhand eines einfachen eindimensionalen Modells erläutert werden: Ein Teilchen befinde sich im Nullpunkt auf der x -Achse. Es kann Sprünge machen der Länge 1 nach links und nach rechts mit gleicher

Wahrscheinlichkeit. Die Sprünge sollen vollkommen unabhängig sein.



Die Entscheidung, ob ein Sprung nach links oder nach rechts erfolgen soll, kann z.B. durch Aufwerfen einer Münze gefällt werden. Diese Methode heisst Monte Carlo Methode.

Nach N Sprüngen werde die Lage des Teilchens notiert. Dann setzt man es in den Nullpunkt zurück und beginnt das Spiel von neuem. Es werde sehr viele Male wiederholt (∞ viele Male), immer mit N Sprüngen. Dann stellt man folgende Statistik auf: Bei wievielen Spielen liegt das Teilchen am Ende bei der Koordinate $x = -N, -N+1, -N+2, \dots, 0, 1, 2, 3, \dots, m, \dots, N-1, N$? Die Wahrscheinlichkeit, dass das Teilchen am Ende eines Spiels zu N Sprüngen bei $x = m$ liegt, ist definiert als

$$w_N(m) = \frac{\text{Zahl der Spiele, wo es am Ende bei } x=m \text{ liegt}}{\text{Anzahl der Spiele}}$$

Ein mechanisches Modell, welches diesem Spiel entspricht und das Ergebnis der Statistik auf elegante Weise sichtbar macht, ist das Nagelbrett von Galton (Demonstration).

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung $w_N(m)$ lässt sich mit Hilfe der elementarsten Wahrscheinlichkeitsrechnung und Kombinatorik angeben:

$N=1$: Die Wahrscheinlichkeit für einen Sprung nach links ist $\frac{1}{2}$ und ebenso die Wahrscheinlichkeit für einen Sprung nach rechts: $w_1(-1) = \frac{1}{2}$, $w_1(+1) = \frac{1}{2}$.

$N=2$: Die Wahrscheinlichkeit, dass sowohl der erste, als auch der zweite Sprung nach links erfolgt, ist $\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2}$. Also ist $w_2(-2) = \frac{1}{4}$. Analog ist $w_2(+2) = \frac{1}{4}$.

Das Teilchen kann aber auch nach den zwei Sprüngen wieder im Nullpunkt liegen. Zwei Wege führen dazu:

Rechtsprung + Linksprung : Wahrscheinlichkeit $\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$

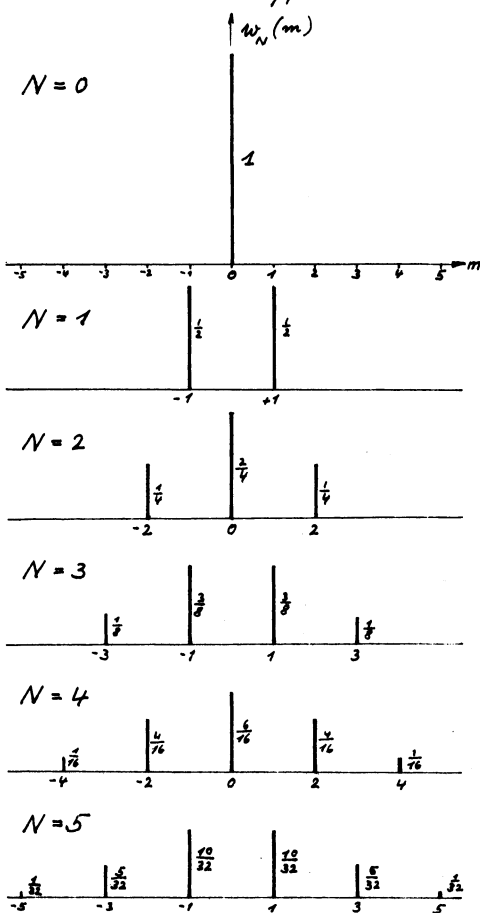
Linksprung + Rechtsprung : Wahrscheinlichkeit $\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$

Die Wahrscheinlichkeit, dass der eine oder der andere Weg eingeschlagen wird, ist die Summe, also $w_2(0) = \frac{1}{4} + \frac{1}{4} = \frac{1}{2}$

Die konsequente Durchführung dieser Überlegung für beliebige Sprungzahlen N ergibt, dass sich die Wahrscheinlichkeiten $w_N(m)$ für jedes gegebene N verhalten wie die Binomialkoeffizienten. Mit zunehmender Anzahl N der

Sprünge wird die Verteilung der Wahrscheinlichkeiten immer breiter. In einem physikalischen Experiment ist die Anzahl der Sprünge, die ein Teilchen ausführt, proportional zur Zeit; und statt dass man das Spiel sehr viele Male wiederholt, beobachtet man eine sehr grosse Anzahl von Teilchen, die bei $x=0$ ($m=0$) versammelt sind und miteinander bei $t=0$ losgelassen werden. Das Auseinanderdiffundieren der $KMnO_4$ -Lösung im Laufe der Zeit entspricht dem "Auseinanderlaufen" der Wahrscheinlichkeitsverteilung der Teilchen.

Beim Diffusionsexperiment ist die Sprungzahl N eines Teilchens während



der Beobachtungszeit, die z.B. einige Minuten dauert, sehr gross. Man kann zeigen, dass für $N \rightarrow \infty$ die skizzierte Binomialverteilung in eine Gauss'sche Verteilung übergeht:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} W(m) = \frac{1}{\sqrt{2\pi N}} e^{-\frac{m^2}{2N}}$$

Wir nehmen nun an, dass die Länge der Sprünge nicht 1 sei, sondern a . Die Wahrscheinlichkeit $W(x)$, das Teilchen bei $x = ma$ anzutreffen (wobei m immer noch eine ganze Zahl ist), kann also geschrieben werden als

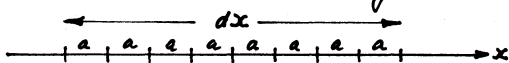
$$\lim_{N \rightarrow \infty} W(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi N}} e^{-\frac{x^2}{2a^2 N}}$$

Um den zeitlichen Verlauf der Verteilung zu erhalten, führen wir die Zahl ν der Sprünge ein, die das Teilchen pro Sekunde unternimmt, und schreiben $N = \nu t$. Damit wird für sehr grosse Zahlen $N = \nu t$

$$W(x) \cong \frac{1}{\sqrt{2\pi \nu t}} e^{-\frac{x^2}{2a^2 \nu t}}$$

Dies ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen, welches zur Zeit $t=0$ bei $x=0$ losgelassen wird und pro Sekunde ν Sprünge der Länge a ausführt, zur Zeit t bei der Koordinate x anzutreffen ist.

Bei der Diffusion von MnO_4^- -Ionen in Wasser ist die Sprunglänge höchstens von der Grössenordnung eines Atomradius, 10^{-8} cm. Die Konzentrationsverteilung der MnO_4^- -Ionen könnte am einfachsten mit Hilfe der Absorption von Licht betrachtet werden. Das örtliche Auflösungsvermögen einer optischen Messung ist aber aus fundamentalen Gründen begrenzt: Man kann die optische Absorption an zwei Orten, deren Abstand von der Grössenordnung der Wellenlänge λ des Lichts oder kleiner ist, nicht unterscheiden (Physik I, S. 290). Da in unserem Falle $\lambda \geq 5000 a$, darf man bei einer "makroskopischen" Interpretation einer optischen Messung der Konzentrationsverteilung annehmen, dass die Sprungdistanz a klein ist im Vergleich zu einem Längenelement dx . Die



Wahrscheinlichkeit, dass das Teilchen zwischen x und $x+dx$

liegt, kann dann aufgefasst werden als eine entweder-oder-Wahrscheinlichkeit (vgl. S. 9): Es kommt nicht darauf an, ob das Teilchen bei x liegt oder bei $x+a$, oder bei $x+2a$, oder bei $x+3a$, ... oder bei $x+dx-a$. Die gesuchte "makroskopische" Wahrscheinlichkeit ist die Summe $W(x) + W(x+a) + W(x+2a) + W(x+3a) + \dots + W(x+dx-a)$. Die Zahl der Summanden ist $\frac{dx}{a}$. Da das Intervall dx bei makrosko-

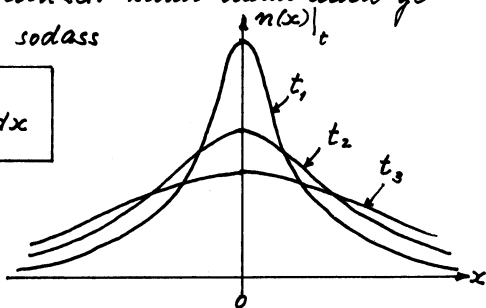
pietischer Betrachtung infinitesimal klein ist, darf man in ihm die Änderung der Funktion $W(x)$ vernachlässigen. Die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen zur Zeit t zwischen x und $x+dx$ zu finden, darf also im Grenzfall $\nu t \rightarrow \infty$ geschrieben werden als

$$W(x) \cdot \frac{dx}{a} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\nu t}} \cdot e^{-\frac{x^2}{2a^2\nu t}} \cdot \frac{dx}{a} = \frac{1}{\sqrt{2\pi a^2\nu t}} \cdot e^{-\frac{x^2}{2a^2\nu t}} \cdot dx$$

Wir stellen uns nun vor, dass eine riesige Zahl n_0 von Teilchen zur Zeit $t=0$ bei $x=0$ losgelassen werde. Mit $n(x,t)dx$ bezeichnen wir die Zahl der Teilchen, die zur Zeit t zwischen x und $x+dx$ liegen. Die obige Wahrscheinlichkeit kann dann auch geschrieben werden als $\frac{n(x,t)dx}{n_0}$, sodass

$$n(x,t)dx = \frac{n_0}{\sqrt{2\pi a^2\nu t}} \cdot e^{-\frac{x^2}{2a^2\nu t}} \cdot dx$$

Diese Funktion stellt eine irreversibel auseinanderlaufende Ansammlung von Teilchen dar, wie die Skizze illustriert: $t_1 < t_2 < t_3$.



Probe: $\int_{-\infty}^{+\infty} n(x,t) dx = n_0$ für alle $t \geq 0$: Keine Teilchen gehen verloren.

Anmerkung: Nicht nur die Diffusion, sondern auch die Wärmeleitung (S.2) kann als Zufallsbewegung behandelt werden. Im zweiten Fall sind es in festen Körpern nicht Materieteilchen, deren Zufallsbewegung man betrachtet, sondern Energiequanten, sog. Schallquanten oder Phononen.

Erwartungswerte bei der Zufallsbewegung

Wir gehen zurück zum Modell, das auf S. 13 eingeführt wurde, wählen aber die Sprungdistanz a statt 1.

a) Der Erwartungswert von x :

Nach S. 11 erhält man den Erwartungswert einer Größe, indem man jeden Wert, den sie annehmen kann, mit der entsprechenden Wahrscheinlichkeit multipliziert und die Produkte addiert.

Gemäss der Definition vom $W(x)$ (oben auf S. 15) wäre also für unser Modell

$$\langle x \rangle = \sum_{x=-Na}^{x=+Na} x W(x)$$

Da Sprünge nach links gleich wahrscheinlich sind wie Sprünge nach rechts, ist $W(x) = W(-x)$. Damit wird $\langle x \rangle = 0$.

b) Der Erwartungswert von x^2

Dieser Erwartungswert spielt bei der Charakterisierung einer Zufallsbewegung eine grosse Rolle. Interessanterweise kann man ihn berechnen, ohne die Wahrscheinlichkeitsverteilung $W(x)$ (S. 15) zu benutzen:

Wir verfolgen den Verlauf eines Spiels mit N Sprüngen (wobei N nicht notwendigerweise eine grosse Zahl sein muss). Nach $N-1$ Sprüngen sei das Teilchen bei x_{N-1} . Der nächste Sprung bringt es entweder nach $x_{N-1} + a$ oder nach $x_{N-1} - a$, und zwar mit gleicher Wahrscheinlichkeit:

$$x_N^2 \begin{cases} \text{entweder} & = x_{N-1}^2 + 2ax_{N-1} + a^2 \\ \text{oder} & = x_{N-1}^2 - 2ax_{N-1} + a^2 \end{cases}$$

Da beide Möglichkeiten gleich wahrscheinlich sind, muss der Erwartungswert von x_N^2 in der Mitte liegen zwischen $\langle x_{N-1}^2 + 2ax_{N-1} + a^2 \rangle$ und $\langle x_{N-1}^2 - 2ax_{N-1} + a^2 \rangle$, d.h. $\langle x_N^2 \rangle = \langle x_{N-1}^2 \rangle + a^2$. Damit haben wir eine Rekursionsformel gewonnen. Da für $N=1$ gilt $\langle x^2 \rangle = a^2$, wird

$$\boxed{\langle x_N^2 \rangle = Na^2}$$

Beachte den Unterschied gegenüber einer zielstrebigen, immer auf dieselbe Seite gerichteten Bewegung. Hier wäre $\langle x_N^2 \rangle = (Na)^2$.

Mit $N = vt$ und $\langle x_N^2 \rangle = Na^2$ kann man den auf S. 16 erhaltenen Ausdruck für $n(x, t) dx$ umformen zu

$$n(x) dx = \frac{n_0}{\sqrt{2\pi \langle x^2 \rangle}} e^{-\frac{x^2}{2\langle x^2 \rangle}} dx$$

Obwohl die Zahl N der Sprünge in dieser Formel nicht auftritt, gilt sie streng nur im Limes $N \rightarrow \infty$

1.5. Zwei verschiedene Betrachtungsweisen.

In den vorhergehenden Abschnitten haben wir angedeutet, wie man dem Wesen der Wärme durch Betrachtung der Bewegung von sehr vielen Teilchen (Atomen, Molekülen) auf die Spur kommen könnte. Diese Betrachtungsweise führt schliesslich auf die statistische Mechanik. Wärme scheint etwas zutun zu haben mit ungeordneter Bewegung vieler Teilchen.

Man kann sich aber auch auf einen rein phänomenologischen Standpunkt stellen und makroskopisch messbare Grössen einführen, z.B. Temperatur, Wärmemenge, Energie, Volumen, Druck, magnetisches Moment des Systems, Feld H im System, elektrisches Dipolmoment des Systems, Feld \vec{D} im System, Diese Betrachtungsweise heisst Thermodynamik. Neu sind hier die Begriffe "Temperatur" und "Wärmemenge". Weitere neue Begriffe lassen sich daraus ableiten. Das Mass der Temperatur war ursprünglich völlig willkürlich. Was Temperatur an sich ist, wusste man nicht, als man sie einführte. Das Temperaturmass beruhte auf der Volumenausdehnung von Quecksilber (Celsius, Fahrenheit, Réaumur und viele andere). Man hat insofern Glück gehabt, als der Zusammenhang mit der statistischen Mechanik nicht allzusehr verschleiert wurde. Die Erkenntnis, dass Wärme eine Energieform ist, hat grosse Mühe bereitet, nicht zuletzt wegen ihrer beschränkten Umwandelbarkeit in mechanische Arbeit.

Eine zentrale Aufgabe besteht darin, den Zusammenhang herzustellen zwischen der statistischen Mechanik und der Thermodyna-

mik. In der Mechanik kommt der Begriff der Temperatur und der eng damit verknüpfte Begriff der Wärmemenge zunächst gar nicht vor. Die Brücke von der mechanistischen zur phänomenologischen Beschreibung eines Systems von sehr vielen Teilchen führt über Modellvorstellungen, wie die Kapitel 2 und 3 illustrieren sollen.

2. Kinetische Theorie der Gase.

Die kinetische Gastheorie wurde von Ludwig Boltzmann (1844-1906) geschaffen zu einer Zeit, als die Existenz der Atome noch als reine Hypothese galt und von berühmten Wissenschaftlern wie Ernst Mach (1838-1916) und Wilhelm Ostwald (1853-1932) nicht nur bezweifelt, sondern heftig bekämpft wurde.

2.1. Der Gasdruck.

Wir beginnen mit der Phänomenologie und betrachten 1 Mol eines (chemisch stabilen) Gases. Experimentell findet man, dass bei kleinen Gasdichten^{*)} und nicht zu tiefer Temperatur^{*)} folgende Gleichung gilt

$$p V_n = R T \quad \text{Zustandsgleichung für 1 Mol des idealen Gases.}$$

p bedeutet der Druck, V_n das Volumen, T die absolute Temperatur in Kelvin (K) und R eine Konstante, die nicht vom Gas abhängt, die universelle Gaskonstante. Sie hängt selbstverständlich vom Masssystem ab:

c.g.s.-System: Man betrachtet ein Gramm-Mol, d.h.

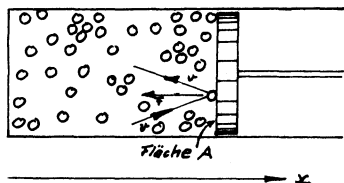
^{*)} Was "kleine Gasdichte" und "nicht zu tiefe Temperatur" bedeutet, kann erst später erklärt werden.

$N_0 = 6.02 \times 10^{23}$ Moleküle. Der Druck wird gemessen in $\frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$ und das Volumen in cm^3 . Die universelle Gaskonstante ist $8.31 \times 10^7 \text{ erg/grad}$.

S.I. : Man betrachtet 1 kg-Mol, d.h. 6.02×10^{26} Moleküle. Der Druck wird gemessen in Pascal = $\frac{\text{Newton}}{\text{m}^2}$ und das Volumen in m^3 . Die universelle Gaskonstante ist $8.31 \times 10^3 \text{ Joule/grad}$.

Auf der Seite der statistischen Mechanik betrachten wir ein idealisiertes mechanisches Modell:

Die Moleküle werden als elastische Kugeln der Masse m betrachtet. Zwischen den Kugeln sollen (außer im Augenblick eventueller Zusammenstöße) keine Kräfte wirken. Diese Abstraktion eines Gases nennen wir "das ideale Gas." Es soll im Mittel n Moleküle pro Volumeneinheit enthalten und in einem Zylinder eingesperrt sein, der durch einen Kolben der Fläche A abgeschlossen ist. Zunächst werde an-



genommen, dass die Zusammenstöße der Kugeln mit dem Kolben und den Wänden des Zylinders vollkommen elastisch seien:

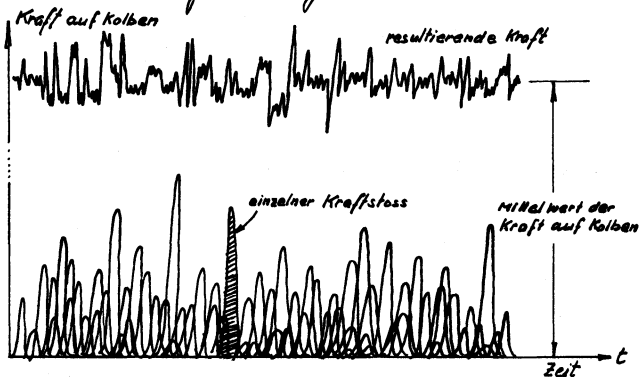
Die Geschwindigkeitskomponente $+v_x$

geht durch den Zusammenstoß mit dem (festgehaltenen) Kolben in $-v_x$ über. Der Kolben übt während kurzer Zeit eine Kraft auf die elastische Kugel aus, die nur eine x -Komponente hat. Die Impulsänderung der Kugel ist gleich dem Kraftstoß (Physik I, S. 97):

$$\int_{\text{vor Stoß}}^{\text{nach Stoß}} \underline{F}_x dt = m v_x \Big|_{\text{nach Stoß}} - m v_x \Big|_{\text{vor Stoß}} = -2 m v_x$$

Nach dem dritten Newton'schen Gesetz (actio = reactio) übt das Molekül auf den Kolben den entgegengesetzten gleichem Kraftstoß aus $\int \underline{F}_x dt = +2 m v_x$. Aus der Überlagerung aller Stöße ergibt sich eine resultierende Kraft auf den Kolben. Diese schwankt, da die Zahl der Moleküle endlich ist und nicht alle Moleküle dieselbe Geschwindigkeitskomponente v_x haben. Das

Zeitmittel der schwankenden Kraft ist makroskopisch messbar. Bezogen auf die Flächeneinheit ist es der Druck p , der in der Zustandsgleichung vorkommt. Es ist nicht schwierig, einen



Ausdruck dafür zu finden:

Betrachte zunächst nur die Moleküle, für die der Betrag der x -Komponente der Geschwindigkeit zwischen v_x und $v_x + dv_x$ liegt:

Sei $w(v_x) dv_x$ die Wahrscheinlichkeit, dass der Betrag im genannten Intervall liege. Die Anzahl der spezifizierten Moleküle pro Volumeneinheit ist dann $n w(v_x) dv_x$. Für die Hälfte der Moleküle ist v_x nach rechts gerichtet, und von diesen treffen innerhalb eines Zeitintervalls Δt diejenigen auf den Kolben, die in einer Schicht der Dicke $v_x \Delta t$ vor dem Kolben liegen. Die Zahl Z der Stöße innerhalb der Zeit Δt auf die Kolbenfläche A ist damit

$$Z = \frac{1}{2} n w(v_x) dv_x A v_x \Delta t$$

Jedes dieser Moleküle überträgt denselben Kraftstoß $\int F_x dt$ auf den Kolben. Nach der obigen Skizze kann man für die Summe aller dieser Kraftstöße schreiben

$$Z \int F_x dt = \langle F_x \rangle \Delta t$$

$2Z m v_x = n w(v_x) dv_x A v_x \Delta t m v_x = n m A w(v_x) v_x^2 dv_x \Delta t = \langle F_x \rangle \Delta t$
 der Beitrag dieser Moleküle zum Druck ist also

$$dp = \frac{\langle F_x \rangle}{A} = n m w(v_x) v_x^2 dv_x$$

der von allen Molekülen ausgeübte Druck ist

$$p = n m \int_0^{\infty} w(v_x) v_x^2 dv_x. \text{ Nach S. 12 ist } \int_0^{\infty} w(v_x) v_x^2 dv_x = \langle v_x^2 \rangle,$$

sodass $p = n m \langle v_x^2 \rangle$. In einem Gas ist keine Richtung ausgezeichnet. (Die Form des Behälters spielt keine Rolle). Damit ist $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$. Mit $\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle$ wird dann

$$p = \frac{1}{3} n m \langle v^2 \rangle$$

Bezeichnen wir die Anzahl der Moleküle im Mol mit N_0 und das Molvolumen mit V_N , dann ist $n V_N = N_0$ und

$$p V_N = \frac{1}{3} N_0 m \langle v^2 \rangle \quad \text{Soweit die Mechanik.}$$

Nun folgt der Brückenschlag zur Thermodynamik: Nach S. 19 ist

$$p V_N = R T \quad \text{Durch Einführung der "Gaskonstanten pro Molekül"}$$

$$k = \frac{R}{N_0} \quad \text{kann man schreiben}$$

$$p V_N = N_0 k T \quad \text{Der Vergleich mit der mechanischen Formel liefert}$$

$\frac{1}{3} m \langle v^2 \rangle = k T$. Führt man die mittlere kinetische Energie der Translation der Moleküle ein, die Grösse $\langle \frac{1}{2} m v^2 \rangle$, so wird

$$\left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle = \frac{3}{2} k T$$

Die Konstante $k = \frac{R}{N_0}$ heisst Boltzmann'sche Konstante

$$k = 1.38 \times 10^{-16} \text{ erg/grad in c.g.s.}$$

$$k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ Joule/grad im S.I.}$$

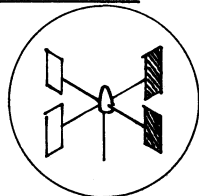
Eine Bemerkung zur Annahme der elastischen Reflexion.

Die obige Gleichung ist richtig, obwohl die Annahme elastischer Reflexion an den Wänden des Gefässes und am Kolben nicht der Wirklichkeit entspricht: Die Stösse sind im allgemeinen unelastisch. Die Moleküle bleiben einen kurzen Moment an der Wand kleben und werden dann emittiert in den Halbraum vor der Wand mit einer kinetischen Energie der Translation, die

im Mittel $\frac{3}{2} kT'$ beträgt, wobei T' die Temperatur der Wand bedeutet.

Im thermodynamischen Gleichgewicht ist die Temperatur des Gases gleich der Temperatur der Wand. Im Mittel werden also die Moleküle mit derselben kinetischen Energie emittiert, mit der sie auftreffen. Die Emission erfolgt unter einem Winkel, der nicht mit dem Auftreffwinkel korreliert sein muss. Der Gasdruck ist bei dieser Betrachtungsweise eine Folge des Kraftstoßes bei der Emission. Es ist leicht zu zeigen, dass derselbe mittlere Druck resultiert wie im Falle der elastischen Reflexion.

Ein Körper, der auf der einen Seite wärmer ist als auf der Gegenseite, erfährt in einem Gas eine resultierende Kraft infolge der Verschiedenheit der Emissionskraftstöße. Eine bekannte Anwendung ist das "Radiometerrad". Es handelt sich um ein Schaufelrad, dessen Schaufeln



auf der einen Seite geschwärzt und auf der anderen verspiegelt sind. Die Schaufeln haben eine sehr kleine Wärmeleitfähigkeit. Wenn Licht auf das Rad fällt, wird die geschwärzte Seite der Schaufeln stärker erwärmt als die Gegenseite und

erleidet deshalb im Mittel stärkere Kraftstöße, sodass sich das Rad zu drehen beginnt. Damit das Rad gut funktioniert, müssen die emittierten Moleküle aus dem unmittelbaren Bereich der Schaufel herausgelangen, bevor sie mit anderen Molekülen kollidieren. (Bei Atmosphärendruck ist die freie Weglänge zu kurz, und bei hohen Vakua sind zu wenig Moleküle vorhanden. Der gute Druck liegt zwischen 10^{-1} und 10^{-2} mm Quecksilbersäule.)

2.2. Äquipartition.

2.2.1. Das Gasgemisch.

Nun betrachten ein Gas mit zwei Sorten von Molekülen A und B mit den Massen m_A und m_B , und stellen folgende Frage: Haben beide Sorten dieselbe mittlere kinetische Energie der Translation, d.h. gilt $\langle \frac{1}{2} m_A v_A^2 \rangle = \langle \frac{1}{2} m_B v_B^2 \rangle$? Wenn es nicht so wäre, könnte nach S.22 jeder Molekülsorte eine eigene Temperatur zugeschrieben werden. Ein Thermometer, das sich im Gas befindet, zeigt aber nur eine Temperatur an. Auch die Wand des Gefäßes hat nur eine Temperatur. Im thermodynamischen Gleichgewicht sind diese Temperaturen gleich. Dies ist verständlich, wenn man annimmt, dass die Moleküle nicht elastisch von der Wand (und vom Thermometer) reflektiert werden, sondern unmittelbar mit einer Energie, welche im Mittel der Wandtemperatur entspricht: Beide Molekülsorten haben also dieselbe Temperatur.

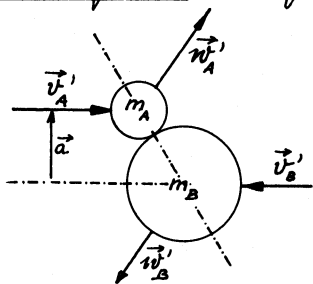
Nun kann man aber nicht ausschliessen, dass man Wände (Oberflächen) finden kann, welche die Moleküle rein elastisch reflektieren. (Es ist z.B. möglich ein Gemisch von positiven Ionen und Elektronen, ein sog. Plasma, mit Hilfe elektrischer und magnetischer Felder in einem begrenzten Raum zusammenzuhalten: Man spricht von einer "magnetischen Flasche". Wie weit in einer magnetischen Flasche thermodynamisches Gleichgewicht herrschen kann im dem Sinne, dass die Iontemperatur gleich der Elektronentemperatur ist, ist allerdings eine schwierige Frage, die wir hier nicht behandeln können).

Nun gehen nun zu unserem idealisierten Gasmodell zurück (S.20), um plausibel zu machen, dass die Zusammenstöße zwischen den Molekülen bereits genügen, um zu gewährleisten, dass

$$\langle \frac{1}{2} m_A v_A^2 \rangle = \langle \frac{1}{2} m_B v_B^2 \rangle.$$

Betrachte einen elastischen Zusammen-

Stoß eines A-Moleküls mit einem B-Molekül im Schwerpunktssystem (Physik I, S. 95/96).



Wir verwenden folgende Bezeichnungen:
 \vec{v}'_A und \vec{v}'_B : Geschwindigkeiten im Schwerpunktssystem vor Stoß

\vec{w}'_A und \vec{w}'_B : Geschwindigkeiten im Schwerpunktssystem nach Stoß

\vec{a} : Stoßparameter

Bezogen auf das Schwerpunktssystem ist der Gesamtimpuls null, und wegen der Impulserhaltung bleibt er null.

Vor dem Stoß : \vec{v}'_A und \vec{v}'_B sind antiparallel, und es ist

$$m_A v'_A = m_B v'_B$$

Nach dem Stoß : \vec{w}'_A und \vec{w}'_B sind antiparallel, und es ist

$$m_A w'_A = m_B w'_B$$

Die kinetische Energie bleibt im Endeffekt erhalten (Physik I, S. 90-96), d.h. es gilt

$$\frac{1}{2} m_A v_A'^2 + \frac{1}{2} m_B v_B'^2 = \frac{1}{2} m_A w_A'^2 + \frac{1}{2} m_B w_B'^2$$

Durch Berücksichtigung der Impulserhaltung lassen sich v'_B und w'_B (oder v'_A und w'_A) eliminieren. Es wird dann

$$\frac{1}{2} m_A \left(1 + \frac{m_A}{m_B}\right) v_A'^2 = \frac{1}{2} m_A \left(1 + \frac{m_A}{m_B}\right) w_A'^2 \quad \text{und analog für } v'_B, w'_B$$

Es ist also $v'_A = w'_A$ und $v'_B = w'_B$. Soviel zur Repetition an Stoßgesetze.

Seien \vec{v}'_A, \vec{v}'_B und \vec{w}'_A, \vec{w}'_B die Geschwindigkeiten der Moleküle im Laborsystem vor bzw. nach dem Zusammenstoß, und $\vec{w}'_R = \vec{w}'_A - \vec{w}'_B$ sei die Relativgeschwindigkeit nach dem Stoß. Das Gas ist isotrop, sodass alle Richtungen von \vec{w}'_R gleich häufig auftreten. Weniger trivial ist folgende Behauptung: Wenn man die Stoßpartner mit irgend einer Schwerpunktschwindigkeit \vec{v}'_S herausgreift (\vec{v}'_S ändert sich nicht beim Zusammenstoß. vgl. Physik I S. 88), kommen alle Richtungen von \vec{w}'_R

gleich häufig vor. Dass alle Richtungen vorkommen, sieht man sofort ein: Man muss dazu nur den Stossparameter \vec{a} nach Betrag und Richtung variieren. Der Beweis, dass sie gleich häufig sind, erfordert eine subtilere Betrachtung. Man findet sie in den "Feynman Lectures".

Für sehr viele Zusammenstöße gilt also folgende Erwartung: $\langle \vec{w}_R \cdot \vec{v}_S \rangle = 0$ ($+\vec{w}_R$ und $-\vec{w}_R$ kommen mit gleicher Wahrscheinlichkeit vor für jedes gegebene \vec{v}_S).

$$\text{Mit } \vec{v}_S = \frac{m_A \vec{v}_A + m_B \vec{v}_B}{m_A + m_B} = \frac{m_A \vec{w}_A + m_B \vec{w}_B}{m_A + m_B} \quad (\text{Physik I, S. 86-96})$$

und $\vec{w}_R = \vec{w}_A - \vec{w}_B$ wird

$$\vec{w}_R \cdot \vec{v}_S = \frac{(\vec{w}_A - \vec{w}_B)(m_A \vec{w}_A + m_B \vec{w}_B)}{m_A + m_B} = \frac{(m_A w_A^2 - m_B w_B^2) + (m_B - m_A) \vec{w}_A \cdot \vec{w}_B}{m_A + m_B}$$

Bei der Bildung des Erwartungswertes ist nun folgendes zu beachten

1) Nach der Definition des Erwartungswertes (S. 11) ist der Erwartungswert einer Summe gleich der Summe der Erwartungswerte.

2) $\langle \vec{w}_A \cdot \vec{w}_B \rangle = 0$, da $+\vec{w}$ gleich häufig ist wie $-\vec{w}$.

Damit wird $\langle \vec{w}_R \cdot \vec{v}_S \rangle = \frac{\langle m_A w_A^2 \rangle - \langle m_B w_B^2 \rangle}{m_A + m_B}$. Nach oben muss

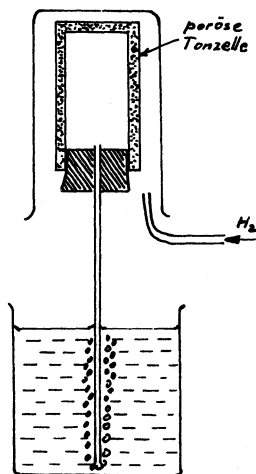
dieser Mittelwert verschwinden, d.h. $\langle m_A w_A^2 \rangle = \langle m_B w_B^2 \rangle$

Da die Geschwindigkeiten \vec{w}_A und \vec{w}_B nach dem Stoss als Geschwindigkeiten vor neuen Stößen aufgefasst werden können, darf man im Mittel über viele Teilchen oder viele Zusammenstöße auch schreiben

$$\langle m_A v_A^2 \rangle = \langle m_B v_B^2 \rangle$$

Die mittlere kinetische Energie der Translation ist unabhängig von der Molekülmasse.

Leichte Moleküle bewegen sich rascher als schwere Moleküle. Folgendes einfache Experiment zeigt diesen Effekt:



über eine mit Luft gefüllte, poröse Tonzelle wird ein Becherglas gestülpt und mit Wasserstoff gefüllt. Die Wasserstoffmoleküle dringen viel schneller durch die Poren in die Zelle ein, als die Luft durch dieselben Poren austreten kann. Es entsteht ein Überdruck in der Zelle, der den hydrostatischen Druck des Wasserabschlusses überwindet, sodass das Gasgemisch durch das Wasser entweicht.

Entfernt man darauf das Becherglas, sodass sich die Aussenseite der Tonzelle in Luft befindet, dann entweicht das Wasserstoffgas durch die poröse Wand viel schneller, als Luft eindringt. Es entsteht ein Unterdruck in der Tonzelle, und Wasser wird hinaufgesogen.

Der Druck eines Gasgemisches setzt sich zusammen aus dem Beiträgen seiner Komponenten, den sog. Partialdrücken. Sind n_A und n_B die Anzahlen der Moleküle der Sorten A bzw B pro Volumeneinheit, dann ist der Gesamtdruck nach S. 22

$$p = p_A + p_B = \frac{1}{3} n_A \langle m_A v_A^2 \rangle + \frac{1}{3} n_B \langle m_B v_B^2 \rangle$$

mit $\langle m_A v_A^2 \rangle = \langle m_B v_B^2 \rangle = \langle m v^2 \rangle$ und $n_A + n_B = n$ wird dann

$$p = \frac{1}{3} n \langle m v^2 \rangle.$$

Der Gasdruck hängt beim Modell des idealen Gases nur von der Anzahl der Teilchen pro Volumeneinheit ("Teilchendichte") und von der mittleren kinetischen Energie der Teilchen ab. Die Teilchensorten gehen nicht ein. Für eine beliebige (grosse) Zahl N von Teilchen, die in einem Volumen V eingeschlossen sind, ist $n = \frac{N}{V}$, sodass

$$pV = \frac{1}{3} N \langle m v^2 \rangle \quad \text{und} \quad pV_M = \frac{1}{3} N_0 \langle m v^2 \rangle$$

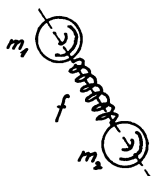
Experimentell findet man dieselbe Zustandsgleichung wie beim Gas aus einer Teilchensorte, nämlich $pV_M = RT = N_0 kT$, sodass

$$\left\langle \frac{1}{2} m_i v_i^2 \right\rangle = \frac{3}{2} kT \quad \text{für jede Teilchensorte } i.$$

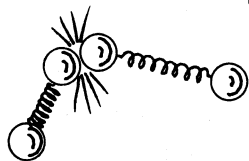
2.2.2. Modell für ein ideales Gas aus zweiatomigen Molekülen.

Bei den bisherigen Betrachtungen haben wir angenommen, dass die Moleküle harte, elastische Kugeln seien. Wir haben auch die Drehung dieser Kugeln ignoriert, d.h. so gerechnet, als ob es sich um Massenpunkte handelte. Damit stellt sich die Frage, ob die obigen Sätze auch für realistischere Gasmodelle noch gelten. Moleküle bestehen im allgemeinen aus mehreren Atomen. Sie haben also nicht nur die drei Freiheitsgrade der Translation, sondern noch Freiheitsgrade der Rotation (Physik I, S. 129) sowie innere Freiheitsgrade, z.B. die Freiheitsgrade der Schwingungen der Atome im Molekül relativ zueinander (Physik I, S. 203).

Für den nächsten Schritt zum Verständnis betrachten wir folgendes immer noch stark idealisierte Modell eines zweiatomigen Moleküls: Zwei harte, vollkommen elastische Kugeln mit glatter Oberfläche und der Masse m_1 bzw. m_2 seien verbunden durch eine Feder mit der Federkonstanten f . Wir denken uns die Federachse als inflexibel, sodass nur Längsschwingungen möglich sind. Das Trägheitsmoment der einzelnen Kugeln bezüglich einer Achse durch den Kugelmittelpunkt sei vernachlässigbar gegenüber dem Trägheitsmoment des ganzen Moleküls bezüglich einer Achse durch den Molekülschwerpunkt senkrecht zur Federachse.



Wie in den vorhergehenden Abschnitten nehmen wir an, dass die klassische Mechanik anwendbar sei. Tatsächlich ist die klassische Mechanik eine gute Approximation bei der Beschreibung der Translationsbewegung von Molekülen in einem makroskopischen Behälter. Für die Oszillationsbewegung der Atome des Moleküls steht aber nur ein sehr beschränkter Raum zur Verfügung. Seine Liniendimensionen sind von der Grössenordnung der Länge des Moleküls. Das Analoge gilt für die Rotationsbewegung. Diese beiden Bewegungen müssen mit der Quantenmechanik behandelt werden. Wenn wir hier mit der klassischen Mechanik rechnen, so tun wir dies nur, um später zu zeigen, wo die Grenzen ihrer Anwendbarkeit liegen.



Wir greifen ein Molekül heraus und betrachten den Zusammenstoss mit einem zweiten Molekül. Bei unserem idealisierten Modell wird eine der beiden Kugeln des einen Moleküls mit einer der beiden Kugeln des zweiten Moleküls zusammenprallen. Die Geschwindigkeiten der aufeinanderprallenden Kugeln sind durch die Translations-, Oszillations- und Rotationsbewegung der beiden Moleküle gegeben. Da wir die Kugeln als sehr hart voraussetzen, ist die Stossdauer sehr kurz im Vergleich zur Schwingungsdauer der Oszillation. Die Veränderung der Länge der Federn, und damit die Änderung der potentiellen Energie, kann beim Zusammenstoss vernachlässigt werden. Der Bewegungszustand der nicht direkt kollidierenden Atome der beiden Moleküle ändert sich nicht während des skizzierten Zusammenstosses. Energie- und Impulsübertragung zwischen den Molekülen erfolgt so, als ob die direkt stossenden Kugeln frei wären. Wenn wir nur die kinetische Energie der einzelnen Atome betrachten, verhält sich unser Molekülgas wie ein Gas aus einzelnen Atomen mit den Massen m_1 und m_2 . In Anlehnung an das Ergebnis für das Gasgemisch (S.28) schreiben wir deshalb

$$\left\langle \frac{1}{2} m_1 v_1^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} m_2 v_2^2 \right\rangle = \frac{3}{2} kT, \quad \text{damit gilt auch}$$

$$\left\langle \frac{1}{2} m_1 v_1^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} m_2 v_2^2 \right\rangle = 3 kT$$

m_1 und m_2 sind nicht notwendigerweise Bestandteile ein- und desselben Moleküls. Sie können es aber sein; und diese Interpretation wollen wir den beiden Massen nun geben. Der Erwartungswert der totalen kinetischen Energie des Moleküls ist also

$$\left\langle \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 \right\rangle = 3 kT \quad \text{nach der klassischen Mechanik.}$$

Die totale kinetische Energie kann aufgefasst werden als eine Summe von drei kinetischen Energien. Sie entsprechen der Translation des Schwerpunktes, der Rotation um den Schwerpunkt und der Oszillation um den Schwerpunkt. Den ersten beiden Beiträgen sind wir schon beim starren Körper begegnet (Physik I, S. 143). Diese Aufteilung ist keineswegs trivial, schon deshalb nicht, weil sich bei der Oszillationsbewegung das Trägheitsmoment ändert, so dass Oszillation und Rotation nicht unabhängig sind. Wir können hier dem Problem nicht auf den Grund gehen und begnügen uns mit einer Betrachtung über die kinetische Energie der Translation des Schwerpunktes. Sie ist definiert als

$$E_{\text{Trans}}^{\text{kin}} = \frac{1}{2} (m_1 + m_2) v_s^2. \quad \text{Die Geschwindigkeit des Schwerpunktes ist gegeben durch } \vec{v}_s = \frac{m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2}{m_1 + m_2} \quad (\text{Physik I, S. 87}). \text{ Damit ist}$$

$$v_s^2 = \frac{m_1^2 v_1^2 + 2 m_1 m_2 \vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 + m_2^2 v_2^2}{(m_1 + m_2)^2}. \quad \text{Nach S. 29 wird dann}$$

$$\langle v_s^2 \rangle = \frac{m_1 3kT + 2 m_1 m_2 \langle \vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 \rangle + m_2 3kT}{(m_1 + m_2)^2}$$

Da $+\vec{v}_i$ mit gleicher Häufigkeit auftritt wie $-\vec{v}_i$, verschwindet der Mischterm, und es bleibt

$$\langle v_s^2 \rangle = \frac{3kT}{(m_1 + m_2)}, \quad \text{also} \quad \left\langle \frac{1}{2} (m_1 + m_2) v_s^2 \right\rangle = \frac{3}{2} kT$$

Der Erwartungswert der Translationsenergie des Schwerpunktes ist $\frac{3}{2} kT$, wie beim einatomigen Gas (S. 22).

Damit bleibt beim zweiatomigen Gas für den Erwartungswert der

Summe von Rotations- und Oszillationsenergie noch $\frac{3}{2}kT$ übrig.

Dieses Ergebnis lässt sich verallgemeinern: Das betrachtete Modell des zweiatomigen Moleküls hat 6 Freiheitsgrade (vgl. Physik I, S. 7). Man kann sie wie folgt gruppieren:

Lage des Schwerpunktes : 3 Koordinaten, z.B. x, y, z → Translation
 Orientierung der Achse : 2 Koordinaten, ϑ, φ → Rotation
 Abstand der Kugeln : 1 Länge → Oszillation

Die Drehung um die Längsachse des Moleküls wurde nicht mitgezählt, da das entsprechende Trägheitsmoment vernachlässigt wird. Die bisherigen Betrachtungen sind im Einklang mit dem folgenden Satz (dessen allgemeiner Beweis hier nicht gegeben wird):

Nach dem Gesetzen der klassischen Mechanik entfällt auf jeden Freiheitsgrad eines Moleküls in einem Gas der Temperatur T im Mittel die kinetische Energie $\frac{1}{2}kT$.

Dieser Satz ist unter dem Namen Äquipartitionsgesetz (Gleichverteilungsgesetz) bekannt. Für die Translationsenergie gilt das Äquipartitionsgesetz in sehr guter Näherung, wenn das Gas in einem makroskopischen Behälter eingeschlossen ist. Für die kinetische Energie der Rotation und der Oszillation gilt es nur im Grenzfall hoher Temperaturen*).

Die totale Energie der Oszillation:

Das oszillierende Molekül hat auch potentielle Energie. Im Spezialfall des harmonischen Oszillators ist sie proportional zum Quadrat der Auslenkung, und ihr Zeitmittel ist gleich dem Zeitmittel der kinetischen Energie (Physik I, S. 199). Statt bei einem herausgegriffenen Molekül über lange Zeit zu mitteln, kann man in einem Zeitpunkt viele Moleküle betrachten und das Scharmittel nehmen. Es ist $\langle E_{\text{kin}} \rangle_{\text{Osz}} = \langle E_{\text{pot}} \rangle_{\text{Osz}}$:

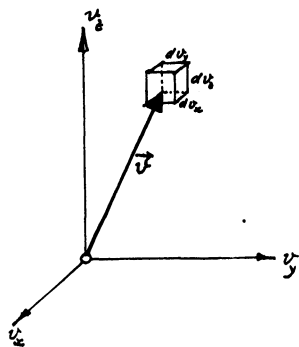
*) Was "hohe Temperatur" bedeutet, kann erst später erklärt werden.

Nach der klassischen Mechanik entfällt auf einen Freiheitsgrad harmonischer Oszillation eines Moleküls bei der Temperatur T im Mittel die Gesamtenergie kT .

Bei linearen Schwingungssystemen entspricht jeder Normalschwingung (Physik I, S. 195-205) ein harmonischer Oszillator.

2.3. Die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung.

Bei den Betrachtungen über den Gasdruck und die Energie haben wir uns bisher mit der Berechnung von Erwartungswerten begnügt. Nun wollen wir mehr wissen und stellen die Frage nach der Geschwindigkeitsverteilung der Translationsbewegung der Moleküle in einem idealen Gas der Temperatur T . Wir betrachten den Geschwindigkeitsraum:



Zur Beschreibung der Geschwindigkeitsverteilung kann man z.B. angeben, wie viele Moleküle einen Geschwindigkeitsvektor haben, dessen Komponenten in einem bestimmten Spielraum liegen:

die x-Komponente zwischen v_x und $v_x + dv_x$

die y-Komponente zwischen v_y und $v_y + dv_y$

die z-Komponente zwischen v_z und $v_z + dv_z$

Eine allgemeine Theorie der Geschwindigkeitsverteilung geht über den Rahmen dieser Vorlesung hinaus. Wesentlich ist, dass die Freiheitsgrade der Rotation und der Oszillation nicht eingehen. Wir geben hier eine einfache Herleitung der Geschwindigkeitsverteilung, bei der nicht der Formalismus, sondern einfache physikalische Überlegungen im Vordergrund stehen.

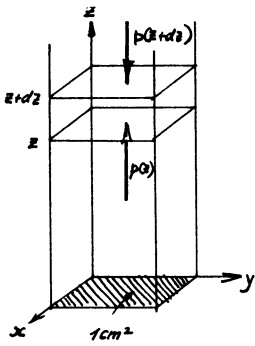
Eine Hilfsbetrachtung: die barometrische Höhenformel:

Trotz der Anziehung durch die Erde fallen die Moleküle in der

Erdatmosphäre nicht auf dem Erdboden. Man darf die Bewegung der Moleküle in der Atmosphäre nicht vergleichen mit derjenigen eines vollkommen elastischen Ping-Pong-Balls, der aus einer bestimmten Höhe auf den Boden fällt und nach der Reflexion auf die ursprüngliche Höhe zurückspringt. Ein solches Modell würde am Boden eine warme und verdünnte Atmosphäre ergeben wegen der grossen Geschwindigkeit und der entsprechend kleinen Aufenthaltswauer; und in der Höhe wäre die Atmosphäre kalt und dicht. Das Modell wird auch nicht verbessert, wenn man die elastische Reflexion durch Adsorption und nachfolgende Emission mit der kinetischen Energie $\frac{3}{2} kT_{\text{Erde}}$ ersetzt (vgl. S. 22/23). Immerhin ist es interessant, zu wissen, dass ein Stickstoffmolekül, das auf der Erdoberfläche mit einer kinetischen Energie $\frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} kT$ senkrecht startet, bei $T = 300 \text{ K}$ ($= 27^\circ \text{C}$) im freien Flug im Gravitationsfeld der Erde eine Höhe von rund 10 km erreichen würde.

Ohne Betrachtung der Zusammenstösse zwischen den Molekülen kann man die Atmosphäre überhaupt nicht verstehen. In den Höhen, wo der Mensch noch ohne Aumungsgeräte auskommt, ist die Gasdichte so gross, dass ein Molekül zwischen zwei Zusammenstössen im Mittel nur etwa 10^{-5} cm zurücklegt. (Wir werden später eine Abschätzung der mittleren freien Weglänge geben.) Eine horizontale Gasschicht in der Atmosphäre wird getragen durch die darunterliegende Schicht, und zwar werden die Kräfte durch die Zusammenstösse vermittelt.

Wir setzen eine Atmosphäre voraus, die aus Molekülen der Masse m besteht und überall dieselbe Temperatur hat (isotherme Atmosphäre). Die betrachteten Höhen z über der Erdoberfläche seien klein im Vergleich zum Erdradius, sodass die Gravitationskraft als höhenunabhängig betrachtet werden darf. Die Anzahl der Moleküle pro Volumeneinheit sei $n(z)$. Wir denken uns in der Atmosphäre eine vertikale Gassäule, deren Querschnitt eine Flächeneinheit beträgt, und in dieser



Säule die Gasschicht zwischen z und $z+dz$. Für eine phänomenologische Betrachtung dürfen wir annehmen, dass dz gross ist im Vergleich zur mittleren freien Weglänge. Man kann dann sagen, dass die Gasschicht durch die Drücke $p(z)$, $p(z+dz)$ und die Gravitationskraft $-mg n(z)dz$ in vertikaler Richtung im Gleichgewicht gehalten wird:

$$p(z) - p(z+dz) - mg n(z) dz = 0, \quad \text{also}$$

$$-\frac{dp(z)}{dz} = mg n(z)$$

Nach S. 22 ist $p(z) = \frac{4}{3} n(z) \langle m v^2 \rangle$ und $\langle m v^2 \rangle = 3kT$, sodass $n(z) = \frac{p(z)}{kT}$. Damit erhalten wir die Differentialgleichung

$$-\frac{dp(z)}{dz} = \frac{mg}{kT} p(z). \quad \text{Die Integration liefert}$$

$$p(z) = p(0) e^{-\frac{mgz}{kT}} \quad \text{wobei } p(0) \text{ den Druck bei } z=0 \text{ bedeutet}$$

Dies ist die barometrische Höhenformel für die isotherme Atmosphäre. Statt $n(z)$ hätte man auch $p(z)$ eliminieren können, um

$$n(z) = n(0) e^{-\frac{mgz}{kT}} \quad \text{zu erhalten.}$$

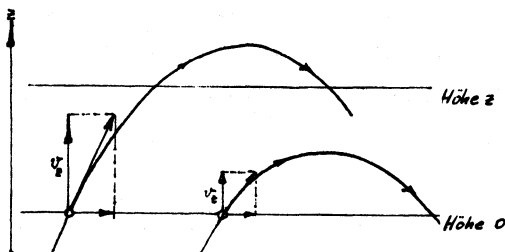
($z=0$ muss nicht die Höhe des Erdbodens bedeuten. Es kann die Höhe irgend einer Horizontalebene sein, auf die wir die potentielle Energie beziehen.)

Die Erhaltung der Energie:

Da sich die Moleküle in einem Potentialfeld bewegen, ist die Summe von kinetischer und potentieller Energie konstant (Physik I, S. 83/84). Betrachte nun eine horizontale Ebene in der Atmosphäre bei $z=0$ und eine zweite Ebene in der Höhe z . Damit wir unser Vorstellungsvermögen nicht allzusehr strapazieren müssen, machen wir die provisorische Annahme, dass zwischen den beiden Ebenen keine Zusammenstösse erfolgen. Diese Annahme ist zunächst im Widerspruch mit der phänomenologischen Betrachtung, die auf die

barometrische Höhenformel führte. Wir betrachten nun die Moleküle als vollkommen elastische Kugeln. Im Mittel über viele Zusammenstöße ändert sich die kinetische Energie (Translationsenergie in diesem Modell) nicht. Die Annahme, dass keine Zusammenstöße stattfinden sollen, ist vom statistischen Standpunkt aus gesehen völlig unwesentlich und kann wieder fallen gelassen werden.

Nun betrachten nun ein Molekül, das von unten nach oben durch die Ebene $z=0$ hindurchtritt. Wenn die z -Komponente der Geschwindigkeit dieses Moleküls einen bestimmten Betrag u_z überschreitet, dann tritt es auch durch die Ebene in der Höhe z hindurch. Die Horizontalfallkomponenten der Geschwindigkeit



sind dabei unwesentlich, da sie sich beim angenommenen freien Flug des Moleküls nicht ändern. Die Energieerhaltung fordert also, dass $\frac{1}{2} m u_z^2 = mgz$. Sei $\nu_{v_z > u_z}(z=0)$ die Anzahl der Moleküle, die pro sec mit $v_z > u_z$ von unten nach oben durch die Ebene $z=0$ hindurchtreten. Sie ist gleich der Zahl der Moleküle, die pro sec mit $v_z > 0$ von unten nach oben durch die Ebene in der Höhe z hindurchtreten, d.h. gleich $\nu_{v_z > 0}(z)$. Diese letztere Zahl ist aber verschieden von der Zahl der Moleküle, die pro sec mit $v_z > 0$ durch die Ebene $z=0$ hindurchtreten, denn die Anzahl der Durchtritte unter gleichen Bedingungen (hier $v_z > 0$) ist trivialerweise proportional zur Anzahl n der Moleküle in der betreffenden Höhe. Wenn man dazu noch die plausible Annahme macht, dass die Geschwindigkeitsverteilung nicht von der Anzahl der Moleküle pro Volumeneinheit und damit nicht von der Höhe abhängt, kann man schreiben

$$\frac{\nu_{v_z > 0}(z)}{\nu_{v_z > 0}(0)} = \frac{n(z)}{n(0)} = e^{-\frac{mgz}{kT}} = e^{-\frac{mu_z^2}{2kT}}$$

Mit der weiter oben gefundenen Beziehung $\nu_{v_z > 0}(z) = \nu_{v_z > u_z}(z)$ wird

$$\frac{v(0)}{v_z > u_z} = e^{-\frac{mu_z^2}{2kT}}$$

$$\frac{v(0)}{v_z > 0}$$

da die Ebene $z=0$ eine beliebige Horizontalebene in der Atmosphäre sein kann, gilt die obige Beziehung für jede Höhe. da der Nenner nicht von u_z abhängt, kann man schreiben

$$v(z) \text{ prop. } e^{-\frac{mu_z^2}{2kT}} \text{ für jede Höhe } z.$$

Bei einer stationären Dichteverteilung in der Atmosphäre ist ferner die Anzahl der Moleküle, die pro sec von unten nach oben durch eine gegebene Ebene hindurchtreten gleich der Anzahl der Moleküle, die pro sec von oben nach unten durchtreten. Die Anzahl der Moleküle, für die $v_z > u_z$ ist offensichtlich proportional zu $e^{-\frac{mu_z^2}{2kT}}$. Die gesuchte Geschwindigkeitsverteilung muss diese Bedingung erfüllen.

Der Übergang zum isotropen Gas:

Die Differenz mgz der potentiellen Energie von Molekülen mit der Höhendifferenz z kann gegenüber der kinetischen Energie (die im Mittel $\frac{3}{2}kT$ beträgt) vernachlässigt werden, wenn $mgz \ll \frac{3}{2}kT$. (Bei $T=300K$ heisst dies $z \ll 10 \text{ km}$ im Falle von N_2 .) Das Gas in einem Behälter im Laboratorium darf also im allgemeinen als quasi homogen und quasi-isotrop betrachtet werden: Für jede Geschwindigkeitskomponente v_i ist die Anzahl der Moleküle, für die $v_i > u_i$ proportional zu $e^{-\frac{mu_i^2}{2kT}}$.

Der Schnitt zur Geschwindigkeitsverteilung:

Sei $w(v_i)dv_i$ die Wahrscheinlichkeit, dass die Komponente v_i der Geschwindigkeit zwischen v_i und $v_i + dv_i$ liege. Wegen der Isotropie ist die Funktion $w(v_i)$ für alle Komponenten dieselbe. Nach den Überlegungen auf S. 21 ist die Anzahl der Moleküle die pro sec durch eine gegebene Fläche $x = \text{const}$ hindurchtreten mit einer x -Komponente der Geschwindigkeit im Spielraum zwischen v_x und $v_x + dv_x$ proportio-

nal zu $v_x w(v_x) dv_x$. Für die Moleküle, deren x -Komponente der Geschwindigkeit grösser ist als u_x , ist die entsprechende Anzahl gemäss der Regel über die entweder-oder-Wahrscheinlichkeit (S. 9) proportional zu $\int_{u_x}^{\infty} v_x w(v_x) dv_x$. Die Ableitung dieses Integrals nach der unteren Grenze ist $-u_x w(u_x)$. Andererseits ist die Anzahl dieser Moleküle nach S. 36 proportional zu $e^{-\frac{m u_x^2}{2kT}}$. Die Ableitung nach u_x ist damit proportional zu $-u_x e^{-\frac{m u_x^2}{2kT}}$. Also ist die Funktion $w(u_x)$ proportional zu $e^{-\frac{m u_x^2}{2kT}}$, und damit ist $w(v_x)$ proportional zu $e^{-\frac{m v_x^2}{2kT}}$, und analog für v_y und v_z .

Sei $W(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = W(\vec{v}) d^3v$ die Wahrscheinlichkeit, dass man ein Molekül findet, bei dem

v_x zwischen v_x und $v_x + dv_x$ und
 v_y zwischen v_y und $v_y + dv_y$ und
 v_z zwischen v_z und $v_z + dv_z$ liegt.

Hier ist die sowohl-als-auch Regel anzuwenden. Es ist also

$$W(\vec{v}) d^3v = w(v_x) dv_x \cdot w(v_y) dv_y \cdot w(v_z) dv_z,$$

$$W(\vec{v}) d^3v \text{ proportional zu } d^3v \cdot \exp\left(-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}\right)$$

$$W(\vec{v}) d^3v = C e^{-\frac{m v^2}{2kT}} d^3v$$

Der Proportionalitätsfaktor C ergibt sich daraus, dass die Wahrscheinlichkeit, die Spitze des Geschwindigkeitsvektors irgendwo im Geschwindigkeitsraum zu finden, der Gewissheit entspricht, also eins beträgt. Die Spitze des Geschwindigkeitsvektors darf im ersten, oder im zweiten, oder im dritten Volumenelement liegen. Nach der entweder-oder-Regel ist also über alle Volumenelemente zu integrieren:

$$1 = C \iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}} dv_x dv_y dv_z = C \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m v_x^2}{2kT}} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m v_y^2}{2kT}} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m v_z^2}{2kT}} dv_z$$

In einer Integraltafel findet man $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{1/2}$. Die ein-

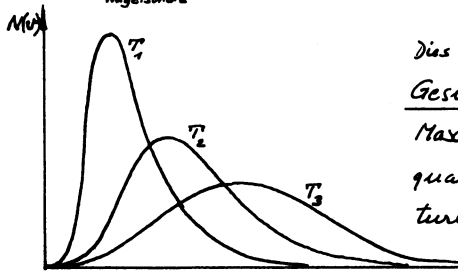
nehmen Integrale haben also den Wert $\left(\frac{2\pi kT}{m}\right)^{1/2}$, sodass $C = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}$ und

$$W(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp - \frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}$$

Anwendungen:

- ① Zahl der Moleküle, für die der Geschwindigkeitsbetrag zwischen v und $v+dv$ liegt: Die Spitzen der Geschwindigkeitsvektoren sollen in der Kugelschale vom Radius v und der Dicke dv liegen. Die Wahrscheinlichkeit, dass die Spitze eines Geschwindigkeitsvektors irgendwo in der Kugelschale liegt ergibt sich nach der ent-weder-oder-Regel durch Integration von $W(v_x, v_y, v_z)$ über die Kugelschale. Der Integrand ist konstant innerhalb der Kugelschale, da $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$. Von N Molekülen sollen $N(v)dv$ die gewünschte Eigenschaft haben. Es ist dann

$$\frac{N(v)dv}{N} = \iiint_{\text{Kugelschale}} W(\vec{v}) d^3v = W(\vec{v}) \cdot 4\pi v^2 dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv$$



Das ist die berühmte Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung (James Clark Maxwell 1859). Sie ist nebenstehend qualitativ skizziert für drei Temperaturen $T_1 < T_2 < T_3$. Das Maximum der Kurven entspricht der wahr-

scheinlichsten Geschwindigkeit. Man kann sich leicht überzeugen, dass sie $\left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2}$ beträgt

- ② Der Erwartungswert des Geschwindigkeitsbetrages ist nach S. 11/12 gegeben durch

$$\langle v \rangle = \frac{1}{N} \int_0^\infty N(v) \cdot v dv = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2}$$

- ③ Der Erwartungswert der kinetischen Energie:

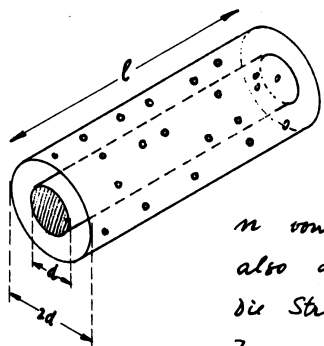
$\langle \frac{1}{2} m v^2 \rangle = \frac{1}{N} \int_0^\infty N(v) \frac{1}{2} m v^2 dv = \frac{3}{2} kT$, in Übereinstimmung mit dem Ergebnis, das früher auf anderem Wege gefunden wurde (S. 22).

Die Geschwindigkeitsverteilung von TL-Atomen im TL-Dampf ist mit Molekularstrahlmethoden mit grosser Präzision gemessen worden von Rabi und Miller im Jahre 1951. Wenn den Atomen genügend Bewegungsraum zur Verfügung steht, d.h. bei kleiner Dampfdichte, findet man keine Abweichung von der Maxwell-Verteilung. Das Gas wird in diesem Falle durch die klassische Mechanik des idealen Gases richtig beschrieben.

2.4. Die mittlere freie Weglänge der Moleküle im idealen Gas.

Die Moleküle eines Gases stossen untereinander zusammen. Zwischen zwei Zusammenstössen bewegt sich ein Molekül im idealen Gas geradlinig mit konstanter Schnelligkeit, da ausser im Moment des Zusammenstosses keine Kräfte wirken zwischen den Molekülen (vgl. Definition des idealen Gases S. 20). Die Geschwindigkeit zwischen zwei Zusammenstössen ist die gaskinetische Geschwindigkeit, die wir bisher betrachtet haben. Jedes Molekül durchläuft einen Zick-Zack-Weg. Man kann eine mittlere freie Weglänge $\bar{\lambda}$ definieren, indem man die Länge des ganzen Zick-Zack-Weges durch die Anzahl der Zusammenstösse dividiert. Man muss sich dabei vorstellen, dass man ein bestimmtes Molekül über lange Zeit beobachtet hat, oder dass man über die Beobachtungen an vielen Molekülen mittelt. Eine rohe Abschätzung der mittleren freien Weglänge ergibt sich aus der folgenden Betrachtung:

Wir stellen uns die Moleküle vor als Kugeln vom Durchmesser d und denken uns ein Molekül, das durch einen "deus ex machina" geradlinig über eine Strecke l verschoben werde. Es



überstreicht dabei einen Kreiszylinder vom Durchmesser d und kollidiert mit den Molekülen, deren Mittelpunkte im ko-axialen Kreiszylinder vom Durchmesser $2d$ liegen. Bei einer mittleren Zahl n von Molekülen in der Volumeneinheit ist also die Zahl der Zusammenstöße $\pi d^2 l n$. Die Strecke zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zusammenstößen beträgt also im Mittel $\frac{1}{\pi d^2 n}$.

Nun gibt es aber keinen "deus ex machina", und das betrachtete Molekül wird durch jede Kollision abgelenkt. Es überstreicht einen vielfach geknickten Kreiszylinder. In einem Gas ist der Moleküldurchmesser klein im Vergleich zur freien Weglänge. Die Knickstellen ändern nicht viel am Volumen, das bei einem Zick-Zack-Weg der totalen Länge l überstrichen wird. Man ist also versucht zu schreiben $\bar{\Lambda} = \frac{1}{\pi d^2 n}$. Diese Formel bedarf noch einer wesentlichen Korrektur, denn man darf nicht annehmen, dass die gestossenen Moleküle ruhen. Man muss die Relativbewegung der Moleküle berücksichtigen. Eine subtilere Betrachtung zeigt dann, dass

$$\bar{\Lambda} = \frac{1}{\pi d^2 n \sqrt{2}}$$

Zahlbeispiel: N_2 -Gas unter Normalbedingungen $0^\circ C$, 760 mm Hg. das Gramm-Molvolumen ist dann $22.4 l = 2.24 \cdot 10^4 cm^3$, sodass

$n = \frac{6.022 \times 10^{23}}{2.24 \times 10^4 cm^3} = 2.7 \cdot 10^{19} cm^{-3}$. Die N_2 -Moleküle sind nicht kugelförmig. Man rechnet mit einem effektiven Moleküldurchmesser von $d \approx 2 \times 10^{-8} cm$. Damit wird $\bar{\Lambda} = 2 \times 10^{-5} cm$. Die gaskinetische Geschwindigkeit ist nach S. 22 gegeben durch $\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3 k T}{m}} = 0.5 \times 10^5 cm sec^{-1}$. Die Anzahl der Zusammenstöße, die ein Molekül pro sec erleidet, ist $\frac{0.5 \times 10^5 cm/sec}{2 \times 10^{-5} cm} = 2.5 \cdot 10^9 sec^{-1}$.

3. Schwankungen, Irreversibilität und Reibung.

3.1. Die Brown'sche Bewegung.

Der Botaniker Robert Brown beobachtete im Jahre 1827 mit einem Mikroskop, dass Pollenkörner in einer Flüssigkeit Zitterbewegungen ausführen; sie "schwanken". Die quantitative Erklärung dieser Erscheinung erfolgte erst um 1904 durch Marian v. Smoluchowski und unabhängig davon durch Albert Einstein im Jahre 1905 in seiner Dissertation "Eine neue Bestimmung der Molekulardimensionen", die er an der Universität Zürich einreichte. (Einstein hatte an der ETH studiert; doch durfte diese Institution damals noch nicht die Doktorwürde verleihen.)

Die Brown'sche Bewegung rührt davon her, dass die beobachteten Teilchen in der Flüssigkeit von den Molekülen bombardiert werden. Die Stöße mitteln sich nicht heraus, und es resultiert eine Zufallsbewegung. Sie kann auch an Teilchen in einem Gas beobachtet werden, z.B. an Rauchteilchen. Die Einstein'sche Behandlung des Problems ist geeignet zur Illustration wichtiger, allgemeiner Zusammenhänge.

Die im Mikroskop beobachtbare Bewegung von Teilchen in einer gewöhnlichen Flüssigkeit darf mit der klassischen Mechanik behandelt werden. Wir dürfen annehmen, dass das Äquipartitions-gesetz gilt (vgl. S. 31). Die Teilchen werden als starre Körper betrachtet, haben also 3 Freiheitsgrade der Translation und 3 Freiheitsgrade der Rotation (Physik I, S. 129), und auf jeden dieser Freiheitsgrade entfällt im Mittel die kinetische Energie $\frac{1}{2} kT$. Es kommt dabei nicht darauf an, ob man über viele gleiche unabhängige Teilchen mittelt, oder über die Zeit bei einem Teilchen, dessen Bewegung über lange Zeit hinweg registriert wird. Wir betrachten hier nur die Translationsbewegung.*)

*) Die Teilchen führen auch eine rotatorische Zitterbewegung aus. An nicht-kugelförmigen Teilchen lässt sie sich direkt beobachten.

Die Statistik der Zufallsbewegung birgt Irreversibilität in sich (S. 12-18). Bei der Behandlung der Bewegung eines einzelnen Teilchens mit der Newton'schen Mechanik kann man Irreversibilität hineinbringen durch Einführung einer Reibungskraft, die proportional ist zu einer ungeraden Ableitung der Ortskoordinate nach der Zeit (vgl. S. 8). Der wesentliche Punkt bei der Brown'schen Bewegung ist der folgende: Das betrachtete Teilchen wird sowohl in Bewegung versetzt, als auch gebremst durch die Moleküle der Flüssigkeit bzw. des Gases, in das es eingetaucht ist. Reibung und Schwingung haben denselben Ursprung:

Ohne Reibung gibt es keine Schwingungen, und wo keine Schwingungen auftreten, ist auch keine Reibung.

Eng verbunden mit dem Begriff der Reibung ist der Begriff der Dissipation. Bei einem Dissipationsvorgang geht Energie einer geordneten Bewegung vieler Teilchen in ungeordnete Bewegung vieler Teilchen über. Betrachte als Beispiel die translatorische Bewegung eines makroskopischen Körpers in einer viskosen Flüssigkeit. Alle Atome des Körpers bewegen sich parallel mit derselben Geschwindigkeit (wenn wir von ihren Schwingungen um die Gleichgewichtslagen im Körper absehen). Wenn der Körper durch die viskose Reibung abgebremst wird, geht ein Teil der geordneten Parallelbewegung seiner Atome in ungeordnete Bewegung der Flüssigkeitsmoleküle über.

Wir betrachten nun die Brown'sche Bewegung eines kugelförmigen Teilchens mit dem Radius a und der Masse m in einer Flüssigkeit mit der Viskosität η . Wir führen eine rein phänomenologische Reibungskraft ein: Wenn sich die Kugel so langsam bewegt, dass die Trägheitskräfte in der sie umströmenden Flüssigkeit klein sind im Vergleich zu den viskosen Reibungskräften (Grenzfall der kleinen Reynolds'schen Zahl in der Hydrodynamik), dann wirkt auf die Kugel bei der Geschwindigkeit \vec{v} eine Reibungskraft (Bremskraft) die nach G. G. Stokes (1845-

1903) gegeben ist durch $\vec{F}_r = -6\pi a \eta \vec{v} = -b \vec{v}$. Die Geschwindigkeit \vec{v} wird der Kugel durch Stöße erteilt, die sich nicht herausmitteln, durch eine schwankende Kraft \vec{F}_s .

Die kühne Idee Einsteins bestand nun darin, dass er die hydrodynamische Reibungskraft, die ihrem Wesen nach eine mittlere, phänomenologische Kraft ist, zusammen mit der schwankenden Kraft in die Bewegungsgleichung hineinschrieb. Für eine Kugel sind die Bewegungskomponenten längs drei aufeinander senkrecht stehenden Koordinatenachsen unabhängig voneinander und gleichberechtigt^{*)}. Es genügt damit, die Bewegungsgleichung für die x-Komponente zu betrachten:

in $m \frac{d^2 x}{dt^2} = F_s - b \frac{dx}{dt}$, wobei jetzt F_s die x-Komponente von \vec{F}_s ist. Bei der Behandlung dieser Gleichung machen wir nun eine Operation, die dem Anfänger als Trick erscheint. Es ist aber kein spezieller Trick, sondern die in der statistischen Mechanik häufig verwendete Methode des "Virials":

Durch Multiplikation beider Seiten der Gleichung mit x wird

$$m x \frac{d^2 x}{dt^2} = x F_s - b x \frac{dx}{dt}$$

Durch Einsetzen der folgenden Identitäten

$$x \frac{d^2 x}{dt^2} \equiv \frac{1}{2} \frac{d^2(x^2)}{dt^2} - \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 \quad \text{und} \quad x \frac{dx}{dt} \equiv \frac{1}{2} \frac{d(x^2)}{dt} \quad \text{wird}$$

$$\frac{m}{2} \frac{d^2(x^2)}{dt^2} - m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 = x F_s - \frac{b}{2} \frac{d(x^2)}{dt}$$

Wir denken uns nun einen (beliebigen) Zeitpunkt t und mitteln über sehr viele gleiche unabhängige Kugeln. Die Mittelung erfordert eine Summation über viele Kugeln. Da die Summe der Ableitungen gleich der Ableitung der Summe ist, darf man setzen

$$\left\langle \frac{d^2(x^2)}{dt^2} \right\rangle = \frac{d^2 \langle x^2 \rangle}{dt^2} \quad \text{und} \quad \left\langle \frac{d(x^2)}{dt} \right\rangle = \frac{d \langle x^2 \rangle}{dt} \quad (1)$$

^{*)} Dies gilt nur, wenn sich die Kugel nicht dreht.

Nach dem Äquipartitionsprinzip ist $\langle m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 \rangle = kT$. Die Stosskraft F_s wirkt ferner mit gleicher Häufigkeit nach links wie nach rechts, und die Wahrscheinlichkeit, dass eine Kugel bei $-x$ ist, ist gleich gross wie die Wahrscheinlichkeit, dass eine Kugel bei $+x$ ist. Damit kann man schreiben $\langle x F_s \rangle = 0$. Die gemittelte Gleichung (1) wird dann

$$\frac{m}{2} \frac{d^2 \langle x^2 \rangle}{dt^2} + \frac{b}{2} \frac{d \langle x^2 \rangle}{dt} = kT \quad (2)$$

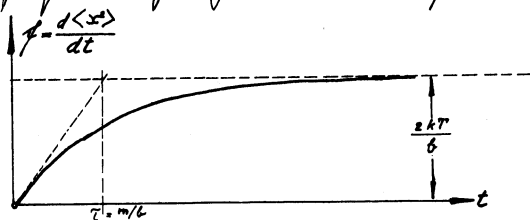
Mit der Abkürzung $f(t) = \frac{d \langle x^2 \rangle}{dt}$ wird (2)

$$\frac{m}{2} \frac{df}{dt} + \frac{b}{2} f = kT$$

Eine Differentialgleichung von diesem Typ tritt beim Einschaltproblem einer Selbstinduktion auf (Elektrizität und Magnetismus S. 172). Für die Anfangsbedingungen $t=0$, $f(t)=0$ lautet die Lösung

$$f(t) = \frac{2kT}{b} \left(1 - e^{-\frac{b}{m}t} \right)$$

Die Zeit $\tau = \frac{m}{b}$ ist sehr kurz gegen die Zeit, die



der Beobachter der Brown'schen Bewegung von Auge oder mit einer gewöhnlichen Filmkamera auflösen kann:

Beispiel: $a = 10^{-4} \text{ cm}$ (noch auflösbar im Lichtmikroskop, Phys. I, S. 290)

$$\eta = 10^{-2} \text{ poise (Wasser)}$$

$$\rho = 1.3 \text{ g/cm}^3 \text{ (Protein)}$$

$$\tau = \frac{m}{b} = \frac{m}{6\pi a \eta} = \frac{\frac{4\pi}{3} a^3 \rho}{6\pi a \eta} = \frac{2}{9} \frac{a^2 \rho}{\eta} = 0.3 \times 10^{-6} \text{ sec}$$

Wenn wir viele Kugeln bei $x=0$ zur Zeit $t=0$ starten lassen und zu einer Zeit $t \gg \tau$ die Verteilung analysieren, dürfen wir setzen $f(t) = \frac{2kT}{b}$, also $\frac{d \langle x^2 \rangle}{dt} = \frac{2kT}{b}$, sodass

$$\boxed{\langle x^2 \rangle = \frac{2kT}{b} \cdot t} \quad \text{Formel von Einstein und Smoluchowski.}$$

Diskussion:

① $\langle x^2 \rangle$ ist unabhängig von der Masse des Teilchens, aber wegen

$b = 6\pi\eta r$ umgekehrt proportional zum Radius.

- ② $\langle x^2 \rangle$ ist proportional zur Zeit. Dies stimmt überein mit den Betrachtungen über die Zufallsbewegung: Nach S. 17 ist $\langle x^2 \rangle$ proportional zur Zahl N der Sprünge, welche ihrerseits proportional zur Zeit ist.
- ③ $\langle x^2 \rangle$ lässt sich durch Verfolgung der Bewegung eines Teilchens experimentell bestimmen. Die Reibungskonstante b ergibt sich aus dem Radius und der Viskosität. Es ist also möglich, die Boltzmann'sche Konstante k direkt zu bestimmen. Die Gaskonstante R kennt man auf Grund rein phänomenologischer Messungen. Die Avogadro'sche Zahl ergibt sich dann als $N = \frac{R}{k}$ (Perrin 1908).

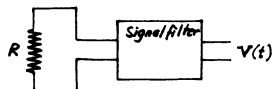
Selbstverständlich ist die Brown'sche Bewegung nicht auf die Translation beschränkt. Auch rotatorische Zufallsbewegung ist möglich (Demonstration). Sie tritt nicht nur auf bei Körpern, die sich in einem Gas oder in einer Flüssigkeit befinden, sondern überall wo Dissipation (Reibung) vorkommt. In vielen Fällen ist die Reibung gar nicht auf die Umgebung des Körpers zurückzuführen, sondern sie liegt im Körper selber:

Beispiel: Ein Federpendel führt auch im Vakuum eine Zufallsbewegung aus. Die Ursache liegt in der Feder selber. Der Ausdruck $F = -fx$ für die rücktreibende Kraft ist eine Idealisierung. Aus ganz fundamentalen Gründen muss immer ein Reibungstern auftreten, der von der Geschwindigkeit der Deformation abhängt. Diese Erscheinung heisst innere Reibung oder Anelastizität.

3.2. Das Widerstandsrauschen

Der elektrische Widerstand ist eine Folge irreversibler Prozesse: Er rührt von der Reibung der beweglichen Ladungsträger am Leitermaterial her. Im Falle eines Elektrolyten ist der Reibungsterm derselbe, wie er bei der Behandlung der Brown'schen Bewegung eines Teilchens in einer viskosen Flüssigkeit eingeführt wurde (vgl. Elektrizitätslehre S. 78). Auch in einem metallischen Leiter kann man einen Reibungsterm einführen, doch ist seine Interpretation auf Grund eines atomistischen Modells nicht einfach. Insbesondere darf die Bewegung der Leitungselektronen nicht nach der klassischen Mechanik behandelt werden. Wesentlich ist aber, dass Reibung immer mit Schwankungserscheinungen verknüpft ist. Die Ladungsträger in einem Leiter werden also eine Art "Zitterbewegung" ausführen wie die Kolloidteilchen in einer Flüssigkeit. Bei kurzgeschlossenem Widerstand geben diese Schwankungen Anlass zu einem schwankenden Strom (Elektrizität und Magnetismus S. 79) und bei offenem Widerstand zu einer schwankenden Spannung. Dabei ist selbstverständlich $\langle I(t) \rangle = 0$ und $\langle V(t) \rangle = 0$, aber $\langle I^2(t) \rangle \neq 0$ und $\langle V^2(t) \rangle \neq 0$.

Diese Schwankungen werden als Widerstandsrauschen bezeichnet. Man könnte nun glauben, dass man wenigstens für einen Elektrolyten einen Ausdruck für $\langle I^2 \rangle$ oder $\langle V^2 \rangle$ unmittelbar aus der Formel für $\langle x^2 \rangle$ auf S. 44 herleiten könne. Das ist aber nicht so. Es braucht weitergehende Überlegungen. Insbesondere zeigt es sich, dass es nicht sinnvoll ist, $\langle V^2 \rangle$ oder $\langle I^2 \rangle$ anzugeben ohne weitere Spezifikationen. Man muss sich vorstellen, dass das Rauschsignal



zuerst durch ein Frequenz-Filter geschickt wird, das nur die Frequenzen in einem ge-

gegebenen Frequenzband zwischen ν_1 und ν_2 passieren lässt. Eine nähere Betrachtung zeigt, dass für das Signal am Ausgang des Filters gilt

$$\langle V^2 \rangle = 4 k T (\nu_2 - \nu_1) R$$

wobei R der Widerstand bedeutet.

Beispiel: $R = 10^6 \text{ Ohm}$, Bandbreite $\nu_2 - \nu_1 = 10^6 \text{ Hz}$

$k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ Joule/Grad}$, $T = 300 \text{ K}$ (Zimmertemperatur) :

$$\langle V^2 \rangle = 4 \times 1.38 \times 10^{-23} \times 300 \times 10^6 \times 10^6 = 1.66 \times 10^{-8} \text{ Volt}^2$$

$$\sqrt{\langle V^2 \rangle} = 1.3 \times 10^{-4} \text{ Volt}$$

Durch Analyse des Rauschsignals lässt sich die Boltzmann-Konstante bestimmen. Johnson fand um 1928 auf diesem Wege $k = 1.29 \times 10^{-23} \text{ Joule/Grad}$. Zu seinen Ehren wird das Widerstandsrauschen im angelsächsischen Sprachgebrauch "Johnson - Noise" genannt.

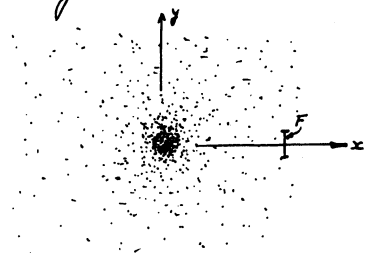
Anmerkung

Durch Messung von $\langle V^2 \rangle$ kann man einen Ohm'schen Widerstand bestimmen. Aufschlüsse über den Leitungsmechanismus kann man im Prinzip gewinnen durch eine detailliertere Analyse des Spektrums des Rauschens. Die Präzision solcher Messungen ist naturgemäss beschränkt, was wiederum die Interpretation sehr erschwert. Revolutionäre neue Erkenntnisse haben sich bis jetzt aus solchen Experimenten nicht ergeben.

3.3. Phänomenologie der Diffusion

3.3.1. Definition des Diffusionskoeffizienten.

Wir betrachten das Auseinanderdiffundieren eines Tropfens eines wasserlöslichen Farbstoffes, der in ein mit Wasser gefülltes Gefäß gebracht wird. Auf S. 12-18 wurde dieser Prozess mit Hilfe der Zufallsbewegung erklärt, d.h. auf Grund atomistischer Vorstellungen. Wir wollen nun die Diffusion auch phänomenologisch behandeln und dann den Zusammenhang mit der atomistischen Betrachtungsweise herstellen.



Wir wollen z.B. annehmen, dass ursprünglich im Zentrum des Koordinatensystems $Oxyz$ eine hohe Konzentration vorhanden war. Die Verteilung der Farbstoffmoleküle zur Zeit t sei beschrieben durch deren

Anzahl pro Volumeneinheit, die Konzentration $n(x, y, z, t)$. Offensichtlich bewegen sich mehr Farbstoffmoleküle aus Gebieten hoher Konzentration zu Gebieten kleinerer Konzentration als umgekehrt, d.h. es resultiert ein Teilchenstrom. Für Punkte in der Nähe der x -Achse und weit vom Ursprung entfernt kann die Abhängigkeit der Konzentration von y und z vernachlässigt werden. Betrachte zunächst diesen eindimensionalen Fall $n = n(x, t)$. Der einfachste Ansatz, den man für den resultierenden Teilchenstrom machen könnte, ist folgender: Die Anzahl der Farbstoffmoleküle, welche pro sec durch eine Fläche F , die senkrecht steht auf der x -Achse, hindurchtreten, sei proportional zum Gradienten der Konzentration:

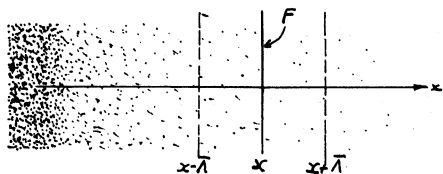
$$\frac{dN}{dt} = - F D \cdot \frac{\partial n}{\partial x}$$

Erste Fick'sche Gleichung.

(Der resultierende Teilchenstrom muss verschwinden, wenn

die Konzentration homogen ist, und er muss von der höheren Konzentration zur tieferen Konzentration gerichtet sein). Die phänomenologische Grösse D wird Diffusionskoeffizient genannt. Die erste Fick'sche Gleichung kann als Definitionsgleichung von D aufgefasst werden. Der Diffusionskoeffizient hängt ab von den diffundierenden Teilchen (im obigen Beispiel sind es Farbstoffmoleküle), vom Medium, in welchem die Teilchen diffundieren (im Beispiel: Wasser), von der Temperatur und von der Konzentration (nämlich dann, wenn diese so gross ist, dass sich die diffundierenden Teilchen gegenseitig "behindern").

Nun wollen wir versuchen, den phänomenologischen Ansatz anhand eines atomaren Modells zu verstehen, damit die Problematik klarer hervortritt. Da wir uns mit der Struktur von Flüssigkeiten



nicht befasst haben, betrachten wir die Diffusion eines Gases A in einem Gase B, wobei wir annehmen, dass im ganzen betrachteten Gebiet, die Konzentration n_A

der A-Moleküle sehr klein sei im Vergleich zur Konzentration n_B der B-Moleküle, sodass die letztere als räumlich konstant angenommen werden darf. In der Skizze sind nur die A-Moleküle angedeutet. Diejenigen von ihnen, die ohne einen Zusammenstoss von links nach rechts durch die Fläche F hindurchtreten, stammen aus einer Schicht, die links von F liegt und deren Dicke von der Grössenordnung der mittleren freien Weglänge $\bar{\Lambda}$ sein dürfte, und das entsprechende gilt für die A-Moleküle, die von rechts nach links ohne Zusammenstoss durch F hindurchtreten. Wegen der Voraussetzung $n_A \ll n_B$ ist $\bar{\Lambda}$ auf beiden Seiten gleich. Wir nehmen an, dass kein Temperaturgradient vorhanden sei. Der mittlere Geschwindigkeitsbetrag $\langle v_A \rangle = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2}$ (vgl. S. 38) ist dann auf beiden Seiten gleich.

Für die Anzahl der Moleküle der Sorte A, die von links nach rechts durch die Fläche F hindurchtreten, kann man dann schreiben

$$\left. \frac{dN}{dt} \right|_{\text{links nach rechts}} \text{ prop. } n_A(x - \frac{\bar{\Lambda}}{2}) \cdot F \langle v_A \rangle$$

n_A wird an der Stelle $x - \frac{\bar{\Lambda}}{2}$ genommen, weil dies etwa der mittleren Konzentration der linken Schicht entspricht. Analog schreiben wir für die Anzahl der A-Moleküle, die pro sec von rechts nach links durch F hindurchtreten

$$\left. \frac{dN}{dt} \right|_{\text{rechts nach links}} \text{ prop. } n_A(x + \frac{\bar{\Lambda}}{2}) \cdot F \langle v_A \rangle . \text{ Die Bilanz ist dann}$$

$$\left. \frac{dN}{dt} \right|_{\text{resultierend}} \text{ prop. } \left[n_A(x - \frac{\bar{\Lambda}}{2}) - n_A(x + \frac{\bar{\Lambda}}{2}) \right] F \langle v_A \rangle - \frac{\partial n_A}{\partial x} \Big|_x \bar{\Lambda} F \langle v_A \rangle$$

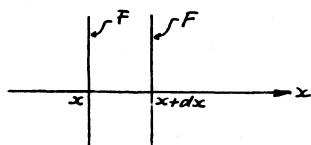
Damit ist die Problematik des phänomenologischen Ansatzes etwas beleuchtet. Im übrigen kann der Proportionalitätsfaktor nicht um Zehnerpotenzen von eins abweichen: Der Diffusionskoeffizient ist tatsächlich von der Grössenordnung $\bar{\Lambda} \langle v_A \rangle$

Eine Modellbetrachtung zur Diffusion im festen Körper: Die diffundierenden Teilchen sollen von Gitterzelle zu Gitterzelle springen in einem kubischen Gitter, wobei eine Zelle höchstens ein Teilchen aufnehmen kann. Solange die Konzentration der Teilchen so klein ist, dass sie bei der Besetzung der Zellen nicht konkurrieren, gilt die erste Fick'sche Gleichung mit einem konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten, der sich durch Sprungdistanz und Sprungfrequenz leicht ausdrücken lässt. Erst bei höheren Konzentration wird das Problem amüsant und schwierig.

3.3.2. Die Diffusionsgleichung.

Wir wollen nun untersuchen, ob der oben definierte Diffusionskoeffizient D den Diffusionsvorgang vollständig charakterisiert, d.h. ob er erlaubt, aus einer gegebenen Anfangsverteilung $n(x, y, z, t=0)$ der diffundierenden Teil-

chen die Verteilung $n(x, y, z, t)$ für einen beliebigen Zeitpunkt zu berechnen. Wir behandeln zunächst den Fall, wo die Konzentration räumlich nur von x abhängt, und betrachten eine Schicht senkrecht



zur x -Achse mit der Dicke dx und der Fläche F .*) Nach der ersten Fick'schen Gleichung ist die resultierende Zahl der Teilchen, die pro sec von links bei x in

die Schicht eintreten, gegeben durch $-FD \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_x$, und die resultierende Zahl der Teilchen, die pro sec bei $x+dx$ die Schicht verlassen $-FD \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x+dx}$. Die Zunahme pro sec der Teilchenzahl in der Schicht dx ist also gegeben durch

$$-FD \left(\frac{\partial n}{\partial x} \Big|_x - \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x+dx} \right) = FD \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} dx$$

Sie lässt sich auch schreiben als $\frac{\partial}{\partial t} (n F dx) = F dx \frac{\partial n}{\partial t}$, sodass

$$\boxed{\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}} \quad \text{Diffusionsgleichung oder 2. Fick'sche Gleichung}$$

Diese Gleichung ist von derselben Form wie der Grenzfall der Telegraphengleichung für $\frac{R^*}{L^*} \frac{\partial u}{\partial t} \gg \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}$ (Elektrizität und Magnetismus S. 216).

Die entsprechende dreidimensionale Betrachtung liefert

$$\boxed{\frac{\partial n}{\partial t} = D \Delta n} \quad \text{wo } \Delta \text{ der Laplace-Operator bedeutet.}$$

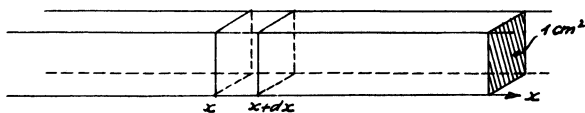
Die Diffusionsgleichung ist eine lineare Differentialgleichung, wenn der Diffusionskoeffizient D nicht von der Konzentration abhängt, d.h. heisst, wenn die Teilchen unabhängig voneinander diffundieren (wenn sie sich nicht in die Quere kommen). In diesem speziellen Fall, auf den wir uns im Folgenden beschränken, ist die Superposition zweier Lösungen wieder eine Lösung.

Zwei wichtige Lösungen der Diffusionsgleichung:

① Das Zerfließen einer Konzentrationsspitze: Wir betrachten wieder

*) Die Betrachtung kann als phänomenologisch bezeichnet werden, wenn dx gross ist im Vergleich zur mittleren freien Weglänge bzw. Sprunglänge.

den Fall, wo die Teilchenkonzentration n räumlich nur von x abhängt. Wir denken uns im Diffusionsfeld ein unendlich langes, prismatisches Volumen längs x mit dem Querschnitt 1 cm^2 . Dann ist



$n(x,t)dx$ die Anzahl der diffundierenden Teilchen in der Prismenschicht zwischen x und

$x+dx$ zur Zeit t . Die totale Teilchenzahl im Prisma sei n_0 . Wir suchen die Lösung für folgende Anfangsbedingung: Zur Zeit $t=0$ seien alle Teilchen bei $x=0$, d.h. $n(x,t=0)$ ist eine unendlich schmale und unendlich hohe Spitze mit endlichem Integral n_0 , eine Deltafunktion (vgl. Physik I, S. 216).

Wenn die phänomenologische Charakterisierung der Diffusion durch einen Diffusionskoeffizienten D im Einklang ist mit der Zufallsbewegung bei sehr grossen Sprungzahlen N , dann muss die gesuchte Lösung der Diffusionsgleichung gegeben sein durch den Ausdruck auf S. 16

$$n(x,t) = \frac{n_0}{\sqrt{2\pi a^2 \nu t}} e^{-\frac{x^2}{2a^2 \nu t}}$$

Durch Einsetzen in die Diffusionsgleichung überzeugt man sich leicht, dass diese Funktion eine Lösung ist, wenn man $a^2 \nu$ mit $2D$ identifiziert. dass sie auch die Anfangsbedingungen erfüllt, geht aus S. 16 hervor. In der phänomenologischen Schreibweise ist also die gesuchte Lösung

$$n(x,t) = \frac{n_0}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$$

Selbstverständlich gilt sie nur bei konzentrationsunabhängigem Diffusionskoeffizienten D . Die Irreversibilität des Prozesses äussert sich nicht nur darin, dass beim Ersatz von t durch $-t$ die Diffusionsgleichung nicht befriedigt wird, sondern auch darin, dass $n(x,-t)$ imaginär und damit unphysikalisch ist.

Zwischen dem Diffusionskoeffizienten D und dem mittleren Verschiebungsquadrat $\langle x^2 \rangle$ der Teilchen besteht eine einfache Be-

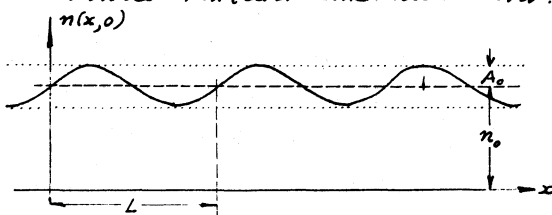
ziehung, die man durch Vergleich der phänomenologischen Lösung mit der mathematischen Lösung für die Zufallsbewegung auf S. 18 sofort hinschreiben kann:

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt$$

Die Verallgemeinerung dieser Betrachtungen auf drei Dimensionen bietet keine Schwierigkeiten.

Eine Warnung: Für die Brown'sche Bewegung fanden wir $\langle x^2 \rangle = \frac{2kT}{f} \cdot t$ (S. 44). Man kommt deshalb in Versuchung, zu schreiben $D = \frac{kT}{f}$. Dieser einfache Ausdruck für die Diffusionskonstante darf nur angewendet werden, wenn die Bewegung der diffundierenden Teilchen mit der klassischen Mechanik beschrieben werden kann; denn er beruht auf dem Äquipartitionsprinzip (S. 31). Er versagt z. B. bei der Anwendung auf die Diffusion von Molekülen und Atomen in einer Flüssigkeit oder in einem festen Körper.

② Das Zerfließen einer sinusförmigen Konzentrationsmodulation: Die Lösung dieses Problems ist von besonderer Bedeutung, da eine beliebige (räumliche) Konzentrationsmodulation als Superposition von sinusförmigen Modulationen aufgefasst werden kann (Fourierreihen und Fourierintegrale, vgl. Physik I S. 209-217). Wir betrachten eine eindimensionale Konzentrationsmodulation. Die Anfangsbedingung sei



$$n(x, t=0) = n_0 + A_0 \sin\left(\frac{2\pi}{L} x\right)$$

Es ist leicht zu erraten, wie sich diese Konzentrationsmodulation im Laufe der

Zeit verändern wird: Die Konzentrationsunterschiede gleichen sich aus, da der resultierende Teilchenstrom von Gebieten höherer Konzentration zu Gebieten niedrigerer Konzentration gerichtet ist gemäss der ersten Fick'schen Gleichung (S. 48). Die Konzentrationsmodulation wird nicht laufen wie eine Welle, sondern zerfallen. Es gibt keinen Grund zur Annahme, dass sich dabei die Raumperiode L verändert. Wir machen deshalb den

Ansatz $n(x, t) = n_0 + A(t) \sin\left(\frac{2\pi}{L}x\right)$.

Durch Einsetzen in die Diffusionsgleichung erhält man

$$\frac{dA(t)}{dt} \sin\left(\frac{2\pi}{L}x\right) = -D \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 A(t) \sin\left(\frac{2\pi}{L}x\right) \quad \text{also}$$

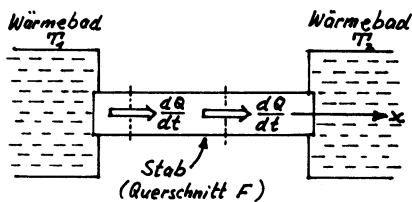
$$\frac{dA(t)}{dt} = -D \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 A(t) \quad \text{die den Anfangsbedingungen entsprechende}$$

Lösung ist $A(t) = A_0 \exp\left[-D \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 t\right] = A_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$. In der Zeit

$\tau = \frac{L^2}{4\pi^2 D}$ ist die Konzentrationsdifferenz A_0 auf dem x -ten Teil gesunken.

3.4. Wärmeleitung

3.4.1. Der Koeffizient der Wärmeleitung



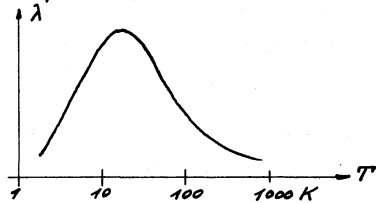
Das linke Ende eines wärmeleitenden Stabes werde durch ein Wärmebad auf der konstanten Temperatur T_1 gehalten und das rechte Ende durch ein zweites Wärmebad auf der konstanten, tieferen Temperatur T_2 .

Auf der linken Seite wird dann dem Stab dauernd Wärme zugeführt und auf der rechten Seite entzogen. Im stationären Zustand, d.h. wenn sich die Temperaturverteilung im Stab zeitlich nicht ändert, fließt an jeder Stelle x längs des Stabes durch die Querschnittsfläche F pro Sekunde dieselbe Wärmemenge: $\frac{dQ}{dt}$ hängt nicht von x ab. Wärmeleitung ist ein Energietransport. In einem nichtmetallischen festen Körper kommt dieser durch Schwingungen im Kristallgitter zustande. Mit der auf S.5 skizzierten Federkette kommt man indessen einem Verständnis nicht näher, es sei denn, man nehme "Federn" an, bei denen die Beziehung zwischen Kraft und Deformation von der Linearität abweicht. Bei einem Metall trägt das Gas der Leitungselektronen viel mehr zum Wärmetransport bei als die Gitterschwingungen. Ganz roh kann man in beiden Fällen sagen, dass die Wärmeleitung als Diffusion von Energiepaketen beschrieben werden kann. Phänomenologisch schreibt man darum in Analogie zur 1. Fick'schen Gleichung (S.48) für die Wärmemenge, die pro Sekunde durch die

Querschnittsfläche F hindurchtritt

$$\frac{dQ}{dt} = -F\lambda \frac{\partial T}{\partial x}$$

Diese Gleichung ist im Grunde genommen rein empirisch. Durch sie wird der Wärmeleitkoeffizient λ definiert. Im allgemeinen hängt λ von der Temperatur ab. Für einen kristallinen festen Körper, der keine Elektronenleitung zeigt, sieht die Temperaturabhängigkeit von λ etwa wie nebenstehend skizziert aus: Bei tiefen Temperaturen ist λ klein, weil es nur wenige Energiequanten (Phononen) hat, und bei hohen Temperaturen fällt λ ab, weil es so viele Energiequanten hat, dass sie einander "hemmen". Dazwischen liegt ein Maximum.

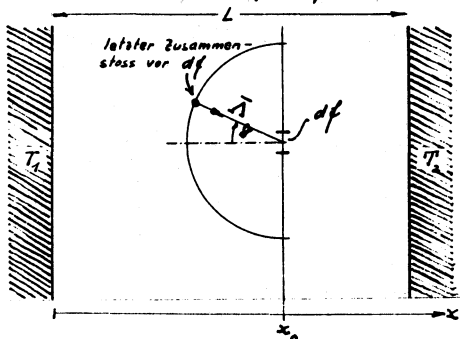


Bei Metallen sind es im allgemeinen die Leitungselektronen, die den grossen Beitrag machen zur Wärmeleitfähigkeit. Ein elektrischer Supraleiter ist aber nicht etwa ein thermischer Supraleiter. Ganz im Gegenteil: Die Wärmeleitfähigkeit eines Metalls nimmt drastisch ab, wenn es supraleitend wird. Man muss viel tiefer nachdenken.

Auf elementare Weise lässt sich die Wärmeleitung nur bei Gasen verstehen:

3.4.2. Wärmeleitung in einem Gas.

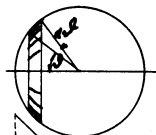
a. Mittlere freie Weglänge $\bar{\Lambda}$ klein gegen Wärmeleitweg L .



Wir betrachten als Modell ein einatomiges Gas zwischen zwei parallelen Platten, die auf den Temperaturen T_1 und T_2 gehalten werden. Der Abstand L der Platten sei sehr gross im Vergleich zur freien Weglänge $\bar{\Lambda}$. Damit

ein Wärmetransport stattfindet, müssen inelastische Zusammenstöße der Gasatome mit den Platten stattfinden. Wir nehmen an, dass ein Atom, das mit irgend einer kinetischen Energie auf eine Platte trifft, einen Augenblick kleben bleibt und dann mit einer kinetischen Energie emittiert wird, die im Mittel der Temperatur der Platte entspricht (vgl. S. 23). Im diesem Extremfall hat das Gas in der Nähe einer Platte dieselbe Temperatur, wie die Platte. Wir nehmen ferner an, dass keine Gasströmung vorhanden sei, d. h. Wärmetransport durch Konvektion sei ausgeschlossen. Wir betrachten nun den Energietransport durch eine zu den Platten parallele Ebene $x = x_0$. Bei $T_1 > T_2$ kommt es dadurch zustande, dass die nach rechts durchtretenden Atome eine etwas grössere kinetische Energie haben als die nach links durchtretenden Atome.

Betrachte die Anzahl der Atome, deren Geschwindigkeitsvektor mit der x -Achse einen Winkel zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ einschliesst. In einem isotropen Gas ist der Bruchteil solcher Atome gegeben durch das Verhältnis



$$\frac{\text{Fläche der Kugelzone zwischen } \vartheta \text{ und } \vartheta + d\vartheta}{\text{Kugeloberfläche}} = \frac{2\pi r^2 \sin \vartheta d\vartheta}{4\pi r^2} = \frac{1}{2} \sin \vartheta d\vartheta$$

Pro sec treten die Atome aus einer Schicht der Dicke $\langle v \rangle \cos \vartheta$ durch die Ebene hindurch (vgl. S. 24). Bei einer Totalzahl von n Atomen pro Volumeneinheit ist also die Zahl der Atom, die pro sec im Winkelbereich $\vartheta \dots \vartheta + d\vartheta$ durch die endliche Fläche F hindurchtreten, gegeben durch $F n \langle v \rangle \cos \vartheta \frac{1}{2} \sin \vartheta d\vartheta$. Unmittelbar vor

dem Durchtritt durch die Ebene $x = x_0$ haben die Atome im freien Flug im Mittel die Strecke $\bar{\Lambda}$ zurückgelegt. Wenn T_0 die Temperatur des Gases in der Ebene $x = x_0$ ist, dann ist $T_0 - \frac{dT}{dx} \Big|_{x_0} \bar{\Lambda} \cos \vartheta$ die Temperatur an der Stelle des letzten Zusammenstosses auf der linken Seite der Ebene. Die kinetische Energie der unter ϑ von links nach rechts durchtretenden Atome beträgt also im Mittel $\frac{3}{2} k (T_0 - \frac{dT}{dx} \Big|_{x_0} \bar{\Lambda} \cos \vartheta)$. Die Energie, die pro sec durch alle von links nach rechts durchtretenden Atome transportiert wird, ist

$$\frac{1}{2} F n \langle v \rangle \frac{3}{2} k \left\{ \underbrace{T_0 \int_0^{\pi/2} \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta}_{\frac{1}{2}} - \frac{dT}{dx} \Big|_{x_0} \underbrace{\bar{\Lambda} \int_0^{\pi/2} \sin \vartheta \cos^2 \vartheta d\vartheta}_{\frac{1}{3}} \right\}$$

$$= \frac{3}{4} n \langle v \rangle k F \cdot \left(\frac{1}{2} T_0 - \frac{1}{3} \frac{dT}{dx} \Big|_{x_0} \cdot \bar{\Lambda} \right)$$

Für die entsprechende Energie, die von rechts nach links durch F hindurchtritt erhält man auf demselben Weg

$$\frac{3}{4} n \langle v \rangle k F \cdot \left(\frac{1}{2} T_0 + \frac{1}{3} \frac{dT}{dx} \Big|_{x_0} \bar{\Lambda} \right)$$

Die Bilanz, der pro sec durch F fließenden Energie ist dann

$$\frac{dQ}{dt} = -\frac{1}{2} n \langle v \rangle k \bar{\Lambda} \frac{dT}{dx} \Big|_{x_0} F \quad \text{Der Wärmeleitungskoeffizient } \lambda \text{ ist}$$

also

$$\boxed{\lambda = \frac{1}{2} n \langle v \rangle k \bar{\Lambda}}$$

Mit $\bar{\Lambda} = \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma}$ ist λ unabhängig von n , und mit $\langle v \rangle = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2}$ proportional zu \sqrt{T}/\sqrt{m} (Demonstrationen).

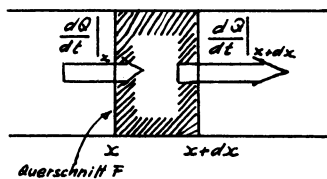
Die Verallgemeinerung auf ein Gas aus mehratomigen Molekülen ist trivial: Anstelle der mittleren Translationsenergie $\frac{3}{2} kT$ ist die mittlere Gesamtenergie eines Moleküls einzusetzen.

b. Mittlere freie Weglänge gross gegen Wärmeleitweg L .

Bei $\bar{\Lambda} \gg L$ fliegen die Atome direkt von Wand zu Wand mit einer mittleren kinetischen Energie, die jeweils der umhüllenden Wand entspricht. Ein Temperaturgradient im Gas existiert nicht, und die Angabe eines Wärmeleitungskoeffizienten ist sinnlos. Der Energietransport ist nun proportional zur Anzahl der beteiligten Atome d.h. proportional zum Gasdruck. Thermische Isolation durch Vakuum erfordert so kleine Drücke, dass die mittlere freie Weglänge sehr gross ist im Vergleich zu den Gefäßdimensionen.

3.4.3. Die Wärmeleitungsgleichung

Im Gegensatz zu S.54 betrachten wir nun eine nicht-stationäre Temperaturverteilung $T(x, t)$ längs eines Stabes, wie sie z.B. auftritt, wenn man den Stab an einer Stelle erhitzen und dann sich selber überlässt (s.S.2). Die Wärmemenge, die pro sec an der Stelle x von links in das Stabelement dx hin einfließt ist im allgemeinen nicht gleich der Wär-



menge, die an der Stelle $x+dx$ das Stabelement verlässt. Nach der Definition des Wärmeleitungskoeffizienten ist $\left. \frac{dQ}{dt} \right|_x = -F\lambda \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_x$ die von links pro sec zufließende Wärme und

$$\left. \frac{dQ}{dt} \right|_{x+dx} = -F\lambda \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x+dx}$$

die nach rechts pro sec abfließende Wärme.

Die Bilanz erhöht (oder erniedrigt) die Temperatur des Stabelementes. Nach der Definition der spezifischen Wärme c ist der Zusammenhang zwischen der zugeführten Wärmemenge dQ und der resultierenden Temperaturerhöhung dT gegeben durch

$dQ = cm dT$, wobei m die Masse bedeutet. Für das betrachtete Stabelement beträgt sie $\rho F dx$, wobei wir mit ρ die Dichte bezeichnen. Damit ist $dQ = \rho c F dx dT$. Am festen Ort des Stabelementes ist $dT = \frac{\partial T}{\partial t} dt$, also $\frac{dQ}{dt} = \rho c F dx \frac{\partial T}{\partial t}$. Ferner ist nach oben

$$\frac{dQ}{dt} = \left. \frac{dQ}{dt} \right|_x - \left. \frac{dQ}{dt} \right|_{x+dx} = F\lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} dx, \text{ sodass}$$

$$\boxed{\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}}$$

Die Verallgemeinerung auf drei Dimensionen ist trivial

$$\boxed{\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c} \Delta T}$$

Dies Gleichung entspricht völlig der Diffusionsgleichung (S. 51).

4. Der erste Hauptsatz der Wärmelehre

4.1. Formulierungen

Mechanische Energie (Arbeit) kann durch Reibung vollständig in Wärme umgewandelt werden. Elektrische Energie wird in einem Ohm'schen Widerstand vollständig in Wärme umgewandelt. Wärme lässt sich aber nur zum Teil in Arbeit umwandeln, wie die sog. "Wärmekraftmaschinen" zeigen*. Wärme lässt sich auch zum Teil direkt in elektrische Energie umwandeln mit Hilfe von sog. "Thermoelementen" (Demonstrationen). Die Konstruktion der ersten Wärmekraftmaschine in Europa - es war eine Dampfmaschine - wird dem französischen Physiker Denis Papin zugeschrieben und um 1690 datiert. Die Erkenntnis, dass Wärme eine Form von Energie ist, wurde indessen erst im Jahre 1842 von Robert Mayer klar ausgesprochen. Nach heutiger Auffassung enthält der erste Hauptsatz nicht nur die Äquivalenz von Wärme und Energie, sondern auch das Prinzip der Energieerhaltung. Man kann ihn wie folgt formulieren:

Wärme ist eine Form der Energie. In einem abgeschlossenen System bleibt die gesamte Energie erhalten.

Wärme und
andere Energien

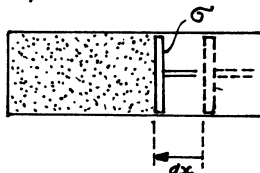
Ein System bezeichnet man als "abgeschlossen", wenn von aussen keine Energie und Materie zugeführt wird, und wenn nach aussen keine Energie und Materie abgegeben wird.

Der erste Hauptsatz beschäftigt sich mit der Summe von Wärme und anderen Energien. Er sagt nichts darüber aus, in welchem Masse Wärme und andere Energien ineinander umgewandelt werden können. Diese Umwandelbarkeit wird durch den 2. Hauptsatz geregelt (S. 89).

*) Das Wort "Wärmekraftmaschine" ist historischen Ursprungs: Noch im 19. Jahrhundert wurden Arbeit und Energie als "Kraft" bezeichnet. Heute wäre die Bezeichnung "Wärme-Arbeitsmaschine" angebracht.

Die obige Formulierung des 1. Hauptsatzes impliziert nicht, dass er nur auf abgeschlossene Systeme angewendet werden kann. Wir geben noch eine mathematische Formulierung, die sich eignet zur Anwendung auf beliebige Situationen. Dazu ist es notwendig, den Begriff der inneren Energie eines Systems einzuführen. Die innere Energie U ist die Summe der Wärmeenergie und aller anderen Energien, die im betrachteten System enthalten sind. In einem abgeschlossenen System ist also die innere Energie U konstant. In einem nicht-abgeschlossenen System kann die innere Energie erhöht werden, indem man eine Wärmemenge Q zuführt (z.B. auf dem Wege über Wärmeleitung) oder indem man am System Arbeit A leistet (z.B. mechanische Kompressionsarbeit).

Beispiel: Das System sei ein ideales, einatomiges Gas (vgl. S. 19-23). Es sei eingesperrt in einem Zylinder, der durch einen Kolben der Fläche σ abgeschlossen ist. Der Gasdruck sei p , und der Kolben werde durch eine äussere Kraft $F = p\sigma$ im Gleichgewicht gehalten. Nach



Kap. 2 ist die innere Energie des Systems in diesem Spezialfall rein kinetisch und bei N Atomen gegeben durch $U = \frac{3}{2} N k T$. Die äussere Kraft werde nun um einen unendlich kleinen Betrag erhöht, sodass der Kolben um die infinitesimale Strecke dx von rechts nach links verschoben wird. Die am System geleistete Arbeit darf dann im Sinne der Infinitesimalrechnung geschrieben werden als $\delta A = F dx = p \sigma dx = -p dv$, wobei dv die Volumenänderung bedeutet. Durch Wärmeleitung könnte man dem System auch noch eine infinitesimale Wärmemenge δQ zuführen. Die totale Vergrösserung der inneren Energie kann damit geschrieben werden als

$$dU = \delta A + \delta Q$$

Auch das ist eine Formulierung vom 1. Hauptsatz. Beachte, dass diese mathematische Formulierung zwei Sorten von Differentialreihen enthält: δ bedeutet eine willkürlich wählbare, differentielle Änderung einer Variablen. d hingegen bedeutet ein totales Differential einer Funktion derjenigen Variablen, die den Zustand des Systems bestimmen (Zustandsvariablen). Eine solche Funktion wird als Zustands-

Funktion bezeichnet.

Die innere Energie U ist ein Beispiel für eine Zustandsfunktion. Im Spezialfall des idealen Gases hängt U (bei konstanter Teilchenzahl) allein von der Temperatur ab (S. 22). Anders steht es beim realen Gas. Hier müssen die Kräfte, die zwischen den Molekülen wirken (vgl. S. 71), berücksichtigt werden. Die innere Energie enthält dann einen Anteil potentieller Energie. Dieser hängt vom Abstand der Moleküle und damit vom Volumen v ab, sodass $U = U(v, T)$. Weitere Zustandsfunktionen werden wir erst in den Abschnitten 5.2, 6.1 und 6.2 kennen lernen (Entropie, Helmholtz'sche freie Energie und Gibbs'sche freie Energie).

Die Pfeile in der Gleichung auf S. 60 haben folgende Bedeutung: Dem System zugeführte Arbeit, d.h. am System geleistete Arbeit, wird mit A^\uparrow bezeichnet. Mit A^\downarrow bezeichnet man vom System abgegebene, d.h. vom System geleistete Arbeit. Das analoge gilt für Q . Man darf also auch schreiben $dU = -\delta A^\uparrow - \delta Q^\uparrow$, etc.

4.2. Zustandsvariable und Zustandsgleichungen.

Mit Hilfe des ersten Hauptsatzes lassen sich bereits Voraussagen machen über das Verhalten thermodynamischer Systeme. Zu diesem Zwecke muss man aber diese Systeme in geeigneter Weise beschreiben. In der Thermodynamik erfolgt die Beschreibung durch Zustandsgleichungen. Diese sind mathematische Beziehungen zwischen makroskopisch messbaren Größen, den sog. Zustandsvariablen. Wenn eine dieser Variablen die Temperatur ist, dann spricht man von einer thermischen Zustandsgleichung.

4.2.1. Die thermische Zustandsgleichung des idealen Gases.

Für n Mole des idealen Gases gilt $p v = n R T$.

Zustandsvariable sind hier der Druck p , das Volumen v die Molzahl n und die Temperatur T . Diese Variablen sind nicht unabhängig wegen der Verknüpfung durch die Zustandsgleichung. In den folgenden Betrachtungen wollen wir die Molzahl konstant halten. Es sei $n=1$. Es ist üblich, in diesem Falle das Volumen mit V zu bezeichnen. Für 1 Mol gilt also

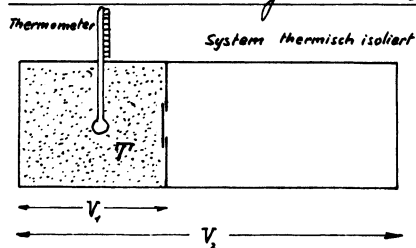
$$pV = RT$$

Vom phänomenologischen Standpunkt aus ist das ideale Gas durch diese Gleichung definiert. Als unabhängige Variable können wir irgend ein Paar der drei Zustandsvariablen p, V, T wählen. Das ideale Gas ist insofern eine Besonderheit, als die innere Energie U (bei gegebener Teilchenzahl) nur von der Temperatur abhängt. Man kann zeigen, dass dies schon aus der Zustandsgleichung folgt, doch sind wir noch nicht so weit mit unseren Betrachtungen. Wir können aber auf die Gaskinetik zurückgreifen. Wenn die klassische Mechanik auf die Translation, Rotation und Oscillation der Moleküle angewendet werden darf, dann gilt nach S. 31/32 für ein ideales Gas aus N Molekülen

$$U(T) = NkT \left(\frac{1}{2} f_{\text{transl.}} + \frac{1}{2} f_{\text{rotat.}} + f_{\text{osc.}} \right),$$

wobei wir mit f die Anzahl der Freiheitsgrade eines Moleküls bezeichnet haben.

der Überströmungsversuch.



Mit Hilfe des ersten Hauptsatzes lässt sich voraussagen, wie sich die Temperatur des Gases ändert, wenn der Schieber geöffnet wird.

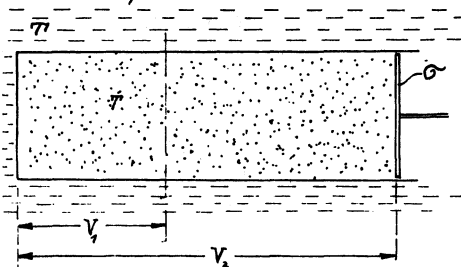
Da das System thermisch von

der Umwelt isoliert sein soll, gilt $\delta Q' = 0$. Durch das Öffnen des Schiebers wird keine Arbeit geleistet am System, d.h. $\delta A' = 0$. Nach dem ersten Hauptsatz ist dann $dU = 0$. Wenn U nur von der Temperatur abhängt, ist $dU = \frac{dU}{dT} dT$, also $dT = 0$: Die Temperatur des idealen Gases ändert sich nicht beim Überströmenversuch.

Man überlege sich selber, ob man aus der Beobachtung $dT = 0$ schliessen darf, dass U nur von T abhängt.

Die isotherme Kompression und Expansion

Der oben beschriebene Prozess ist irreversibel. Es ist ein Eingriff von aussen notwendig, um das System in den Ausgangszustand zurückzuführen (alles Gas im Volumen V_1 auf der Temperatur T .) Am leichtesten zu überblicken ist folgen-



der Prozess: Das ganze System wird in ein Wärmebad der Temperatur T eingetaucht. Mit Hilfe eines Kolbens wird dann das Gas vom Volumen V_2 auf das Volumen V_1 zusammengepresst. Die Kom-

pression erfolge so langsam, dass die Temperatur des Gases und die Temperatur des Wärmebades nur unendlich wenig verschieden sind. Man spricht in diesem Falle von einem quasi-statischen Prozess. Dieser ist im folgenden Sinne reversibel. Durch Umkehrung der Bewegungsrichtung des Kolbens wird die Zustandsänderung des Systems (zu dem das Wärmebad nicht gezählt wird) genau rückgängig gemacht. Eine solche Kompression bzw. Expansion wird als isotherm und reversibel bezeichnet.

Da beim idealen Gas $U = U(T)$, und da T beim ganzen Prozess konstant gehalten wird, gilt nach dem ersten Hauptsatz $0 = \delta A' + \delta Q'$, also

$\delta A^\# = -\delta Q^\# = \delta Q^\#$ (vgl. S.61). Die gesamte am System geleistete Arbeit wird also in Wärme umgewandelt und an das Wärmebad abgegeben.

Der umgekehrte Prozess ist die isotherme, reversible Expansion: Der Kolben leistet Arbeit (gibt Arbeit ab nach aussen), sodass wegen dem ersten Hauptsatz und wegen $U = U(T)$ und $T = \text{const.}$ $\delta A^\# = \delta Q^\#$.

Es ist also möglich, Wärme zu 100% in mechanische Arbeit umzuwandeln. Leider ist aber das System nicht mehr im Ausgangszustand, nachdem der Kolben ausgefahren ist, d.h. das Spiel kann nicht wiederholt werden. Wir werden später sehen, dass es nicht möglich ist, eine dauernd laufende Wärme-Arbeitsmaschine zu realisieren, wenn nur ein eintziges Wärmereservoir zur Verfügung steht.

Die bei der isothermen, reversiblen Kompression in das System hineingesteckte (resp. bei der isothermen, reversiblen Expansion abgegebene) Arbeit ist leicht zu berechnen:

$$\delta A^\# = F dx = p \sigma dx = -p dV, \quad \text{integriert}$$

$$\int_{V_2}^{V_1} \delta A^\# = - \int_{V_2}^{V_1} p dV = - \int_{V_2}^{V_1} \frac{RT}{V} dV = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

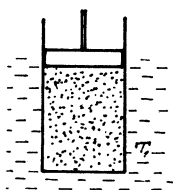
4.2.2. Die thermische Zustandsgleichung der realen Gase.

A. Empirische Tatsachen

Die thermische Zustandsgleichung des idealen Gases, $pV = RT$ für ein Mol, beschreibt approximativ das Verhalten wirklicher Gase bei kleiner Teilchendichte n und nicht zu tiefen Temperaturen (vgl. S. 19). Wir wollen hier auf die Abweichungen vom idealen Verhalten eingehen.

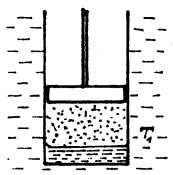
a. Isotherme Kompression und Dilatation unterhalb der kritischen Temperatur T_c

Ein mit einem Kolben abgeschlossener, mit einem Gas (z.B. CO_2) gefüllter Zylinder sei in ein Wärmereservoir (z.B. ein Wasserbad) eingetaucht, dessen Temperatur konstant gehalten werde auf einem bestimmten Wert T_1 , der kleiner ist als die sog. kritische Temperatur T_c des Gases ($T_c = 304 \text{ K}$ bei CO_2).



Ausgehend von einem grossen Volumen werde nun das Gas komprimiert. Der Kolben werde dabei so langsam hineingedrückt, dass die Temperatur des Gases jederzeit unendlich wenig verschieden ist von der Temperatur des Wärmereservoirs. Man spricht

in diesem Fall von einer quasistatischen, isothermen Kompression. Der Druck steigt dabei zunächst stetig an. Wenn das Volumen

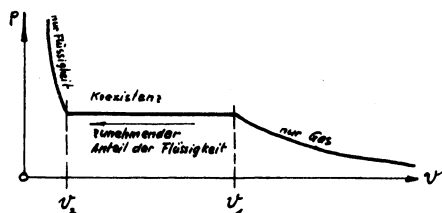


einen bestimmten (von der Temperatur T_1 und vom Gas abhängenden) Wert v_1 unterschreitet, beobachtet man, dass sich auf dem Boden eine Flüssigkeit ansammelt. Würde man das Experiment in ei-

nem Satelliten auf der Umlaufbahn um die Erde ausführen, so beobachtete man beim Unterschreiten des Volumens v_1 die Bildung von Flüssigkeitstropfen im ganzen Gefäss. Nach langer Zeit würden sich diese zu grösseren Flüssigkeitsgebieten vereinigen. Die Ausscheidung von Flüssigkeit aus einem Gas wird Kondensation genannt, weil die Flüssigkeit dichter ist als das Gas. Die Kondensation hat mit der Gravitation nichts zu tun, wie

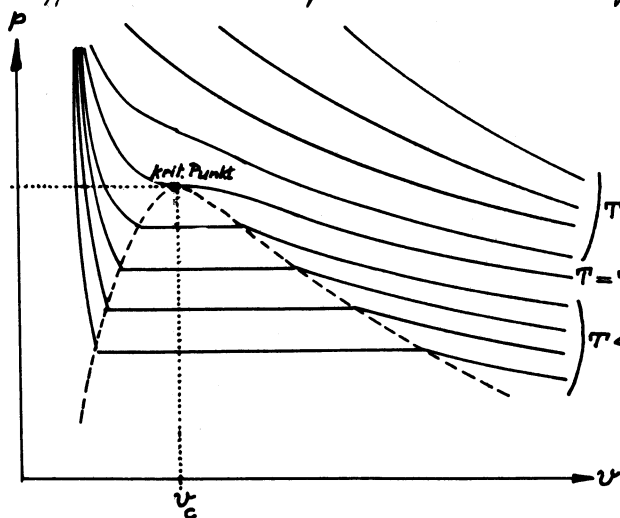
das Satellitenexperiment zeigt. Auf der Erde spielt die Gravitation bei der Kondensation nur insofern eine Rolle, als der Gasdruck im Zylinder von oben nach unten etwas zunimmt entsprechend der Barometerformel (S. 34), und als sich die Flüssigkeit infolge ihrer grösseren Dichte auf dem Boden des Gefässes sammelt. Bei Präzisionsmessungen werden möglichst niedrige Gefässe verwendet. Die Druckunterschiede innerhalb des Gefässes werden im folgenden vernachlässigt.

Wir betrachten den Zusammenhang zwischen Druck p und Volumen v bei konstant gehaltenen Temperatur T , eine sog. Isotherme ^{*)}



Wenn das Volumen den Wert v_1 (bei dem die Kondensation beginnt) unterschreitet, steigt der Druck mit abnehmendem Volumen zunächst nicht weiter an. Man

beobachtet aber, dass der Volumenanteil der Flüssigkeit zunimmt. Beim Volumen v_2 ist der ganze Zylinder von der Flüssigkeit erfüllt. Bei weiterer Volumenverminderung steigt der Druck sehr steil an. Offenbar ist die Kompressibilität der Flüssigkeit viel kleiner diejenige



des Gases (vgl. Physik I, S. 173). Für verschiedene Werte des Parameters T ergeben sich Kurven $p(v)$ von der nebenstehend skizzierten Art.

Innerhalb des gestrichelt bezeichneten Gebietes der p - v -Ebene koexistieren

^{*)} Im folgenden bezeichnen wir mit v das Volumen einer beliebigen Gasmenge und mit V das Volumen eines Mols. Vgl. S. 61.

Gas und Flüssigkeit beliebig lange: Sie sind im thermodynamischen Gleichgewicht. (Entsprechend durchläuft das System bei isothermer quasistatischer Expansion genau dieselben Isothermen.) Man spricht von der Koexistenz einer flüssigen Phase mit einer Gasphase.

In der Thermodynamik versteht man unter Phasen verschiedene Zustände eines Stoffsystems, die im thermodynamischen Gleichgewicht nebeneinander existieren können.

Die Gasphase wird gelegentlich als "Dampfphase" bezeichnet ^{*)}. Im Koexistenzgebiet hängt der Druck im System nicht mehr vom Volumen, sondern nur noch von der Temperatur ab. Zu jeder Temperatur gehört hier ein einziger Druck, der sog. Dampfdruck.

Beispiel: In einer Spraydose ist das Treibmittel im Koexistenzgebiet. Der Druck nimmt beim Gebrauch erst dann ab, wenn alles Treibmittel verdampft ist.

b. Der kritische Punkt.

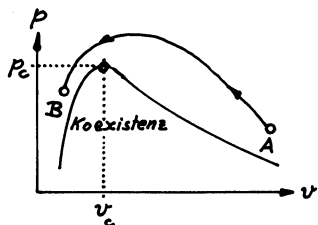
Die Koexistenz von Gas (Dampf) und Flüssigkeit tritt nur unterhalb einer kritischen Temperatur T_c auf. Die Isotherme für T_c wird kritische Isotherme genannt. Sie hat eine Wendetangente beim kritischen Volumen v_c . Der entsprechende Druck p_c ist der kritische Druck. T_c und p_c hängen nur vom Stoff ab, während v_c selbstverständlich proportional ist zur Stoffmenge (Molzahl). ^{**))}

Stoff	He	H ₂	Ne	N ₂	Ar	O ₂	Kr	Xe	CO ₂	NH ₃
T_c in °K	5.2	33.2	44.7	126	151	154	211	290	304	406
p_c in atm	2.3	13	27	33	48	50	54	58	73	112

^{*)} Die populäre "Dampfvolke" hat insofern nichts mit der wissenschaftlichen Bezeichnung "Dampf" zu tun, als sie ein Kondensat aus kleinen Tröpfchen darstellt.

^{**))} Diese Betrachtungen beruhen auf der Annahme, dass p , v und T die einzigen Zustandsvariablen des Systems sind.

c) Zum Begriff der Phase



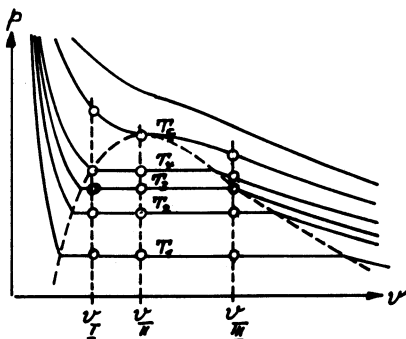
Für Zustände ausserhalb des Koexistenzgebietes ist das System homogen, und man kann nicht von Phasen sprechen im Sinne der auf S. 67 gegebenen Definition. Im Zustand A liegt ein Fluid^{*)} vor, das eher die Eigenschaften eines Gases hat (grosse Kompressibilität) und im Zustand B ein Fluid, das eher die Eigenschaften einer Flüssigkeit hat (kleine Kompressibilität). Durch geeignete Änderung der Variablen p, v, T (die nicht unabhängig sind) kann man das System vom Zustand A in den Zustand B bringen unter Umgehung des Koexistenzgebietes. Man kann nicht sagen, wo der Gaszustand aufhört und wo der flüssige Zustand beginnt.

d) Demonstrationsexperiment

Experimentell ist es viel einfacher, das Volumen konstant zu halten und die Temperatur zu variieren, als die Temperatur konstant zu halten und das Volumen kontinuierlich zu variieren. Wir verwenden drei mit reinem CO_2 gefüllte, zugeschmolzene Röhrchen aus Quarzglas. Die Stoffmengen in den Röhrchen I, II, III

sind annähernd gleich, und die Volumina sind wie folgt gewählt

$$v_I < v_c, \quad v_{II} = v_c, \quad v_{III} > v_c$$



Bei Zimmertemperatur T_1 ist das Kohlendioxyd in allen drei Röhrchen im Koexistenzgebiet, und der Volumenbruchteil, der mit Flüssigkeit gefüllt ist, ist am grössten in I

^{*)} Wir sprechen von einem "Fluid" als Gegensatz zum "festen Körper". In einem Fluid können im statischen Gleichgewicht keine Schubkräfte wirken. Siehe Physik I, S. 173-175.

und am kleinsten in III. Bei Erwärmung im Wasserbad macht man folgende Beobachtungen:

$$\text{I: } v_I < v_c$$

Der Meniskus steigt beim Erwärmen. Er bleibt scharf; aber seine Sichtbarkeit nimmt ab.

Bei $T = T_4$ hat er das obere Ende des Röhrchens erreicht. Bei weiterer Temperaturerhöhung bleibt das System homogen.



$$\text{II: } v_{II} = v_c$$

Der Meniskus bleibt ungefähr am selben Ort beim Erwärmen;

aber seine Sichtbarkeit nimmt ab. Er verschwindet bei der kritischen Temperatur T_c (Von blossem Auge wird er schon vorher un-

sichtbar. In unmittelbarer Nähe von T_c beobachtet man starke Lichtstreuung, die sog. "kritische Opaleszenz".

Sie wird durch Dichteschwankungen verursacht.



$$\text{III: } v_{III} > v_c$$

Die Flüssigkeit siedet, solange die Temperatur ansteigt. Der Meniskus sinkt dabei und wird deutlicher. Er erreicht das untere Ende des Röhrchens bei der Temperatur T_3 . Bei weiterer Temperaturerhöhung bleibt das System homogen.



Beim langsamen Abkühlen, ausgehend von $T > T_c$, beobachtet man folgendes: Das Röhrchen II wird undurchsichtig, wenn sich die Temperatur der kritischen Temperatur T_c nähert: kritische Opaleszenz. Beim Unterschreiten von T_c bleibt die Trübung bestehen, nämlich bis die Gravitation die Gasphase von der flüssigen Phase getrennt hat. Das Röhrchen I trübt sich beim Unterschreiten der Temperatur T_4 , weil sich überall Gasblasen bilden. Erst nach einiger Zeit sind die Gasblasen aufgestiegen und ein mit sinkender Temperatur sinkender Meniskus wird sichtbar. Im Röhrchen III beginnt es nach dem Unterschreiten der Tem-

peratur T_3 zu "regnen". Die flüssige Phase sammelt sich unten, und es bildet sich ein Meniskus, der bei weiteren Temperaturniedrigung steigt.

Die experimentellen Bedingungen beim Demonstrationsexperiment sind nicht ideal. Man hat nur annähernd thermodynamisches Gleichgewicht wegen der gleitenden Temperatur. Für quantitative Beobachtungen der kritischen Opaleszenz muss man die Temperatur über viele Stunden auf 10^{-4} Grad genau konstant halten. Je näher man dem kritischen Punkt kommt, umso langsamer stellt sich das thermodynamische Gleichgewicht ein.

B. das phänomenologische Modell von van der Waals.

Unter einem "Modell" haben wir bis anhin meistens ein möglichst einfaches "System von Kugeln und Federn" verstanden, welches sich in garisser Hinsicht so verhielt, wie das System aus der Natur, das wir zu "verstehen" versuchten. Als Beispiel möge etwa das Modell des idealen Gases dienen, welches auf S. 20-40 diskutiert wurde. Wir wollen nun den Begriff des Modells etwas erweitern. Er muss nicht atomistische Vorstellungen (in unserem Falle statistische Mechanik) implizieren. Man kann versuchen, das Verhalten eines Systems durch Gleichungen zu beschreiben, in die nur phänomenologische (makroskopisch messbare) Größen eingehen.

Van der Waals schrieb 1873 eine Zustandsgleichung hin, welche einen Teil der oben beschriebenen Beobachtungen mindestens qualitativ beschreibt. Sie lautet für 1 Mol:

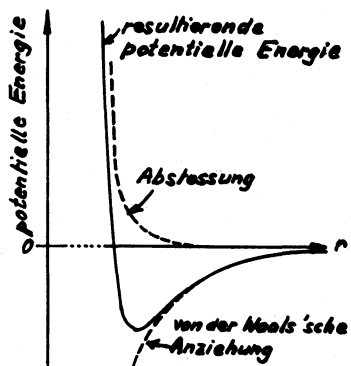
$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

R ist die universelle Gaskonstante (S. 19), während a und b Konstanten sind, die vom Gas abhängen. Diese Gleichung ist nicht als "fit", sondern als "genialer Wurf" aufzufassen. Man

kann sie indessen plausibel machen, interpretieren, mit Hilfe einfacher molekularer Vorstellungen, die allerdings nicht unproblematisch sind:

Offensichtlich kann man von der Zustandsgleichung des idealen Gases, $pV = RT$, ausgehen und dann geeignete Korrekturen anbringen. Vom molekularen Standpunkt aus kann das ideale Gas dadurch charakterisiert werden, dass die Kräfte zwischen den Molekülen eine so kurze Reichweite haben, dass die potentielle Energie der molekularen Wechselwirkung keine Rolle spielt. Aus diesem Grunde hängt die Energie des idealen Gases nicht vom Volumen ab.

Das Phänomen der Kondensation, weist aber darauf hin, dass zwischen den Molekülen eines realen Gases anziehende Kräfte vorhanden sind. Sie rühren davon her, dass zwischen den Elektronenbewegungen zweier Moleküle Korrelationen entstehen, wenn sich die Moleküle nahe kommen^{*)}. Man nennt diese Kräfte vander Waals Kräfte. Bei Edelgasen ist diese Anziehungskraft bei Abständen r , die grösser sind als der Atomdurchmesser, etwa proportional zu $1/r^7$. Sie fällt also sehr rasch ab mit zunehmendem Abstand. Der Anziehung überlagert sich eine Abstoßung, die zu überwiegen beginnt, wenn sich die Moleküle bzw. Atome so nahe kommen, dass sich die Elektronenhüllen zu durchdringen beginnen.

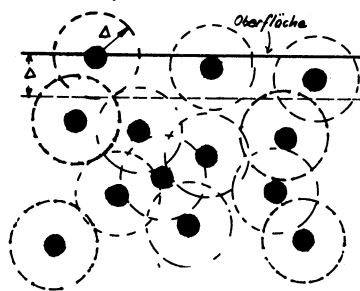


Die potentielle Energie zweier Moleküle im Abstand r ist nebenstehend qualitativ skizziert. (Für unendlich grossen Abstand wurde sie null gesetzt.) Die Abstoßungskraft fällt noch viel rascher ab als die Anziehungskraft. Die kleine Reichweite der Wechselwirkungen rechtfertigt für eine rohe Betrachtung die Einführung von einem Wirkungs-

^{*)} Die gegenseitige Anziehung infolge Gravitation ist völlig vernachlässigbar.

radius Δ , ausserhalb welchem die intermolekularen Kräfte vernachlässigt werden können. Die Grössenordnung von Δ mag einige Moleküldurchmesser betragen.

Der Binnendruck P_B : Durch die gegenseitige Anziehung der Moleküle setzt sich das Gas sozusagen selber unter Druck. In einer phänomenologischen Theorie könnte man also die Anziehung berücksichtigen, durch die Einführung eines "Binnendruckes", eines "Eigendruckes", der zum äusseren Druck p (der nach wie vor als thermodynamische Variable zu gelten hat) hinzukommt. In der van der Waals'schen Zustandsgleichung ist für den Binnendruck offensichtlich a/V^2 eingesetzt worden. Es gibt eine etwas dubiose Betrachtung, die diesen Ansatz plausibel machen soll: Man betrachtet im Gas eine fiktive Oberfläche. Auf jedes Molekül, das innerhalb eines Abstandes Δ von der Oberfläche



liegt, wirkt eine resultierende Kraft senkrecht zur Oberfläche in Richtung auf das Gas; denn auf der Gegenseite hat es keine Moleküle. Diese Kraft ist proportional zur Zahl n der Moleküle pro cm^3 im Innern. Andererseits liegen in der oberflächenschicht der Dicke Δ

pro cm^2 Oberfläche $n\Delta$ Moleküle. Der Binnendruck ist die Kraft, die auf diese Moleküle wirkt, und damit ist er proportional zu n^2 . Für eine gegebene Zahl von Molekülen im betrachteten Gesamtvolumen ist n proportional zu $1/V$, und damit ist der Binnendruck proportional zu $1/V^2$. Die Zweifelhaftheit dieser Betrachtung liegt darin, dass eine fiktive Oberfläche eingeführt wurde, um das Verhalten eines im Prinzip beliebig grossen Volumens zu verstehen.

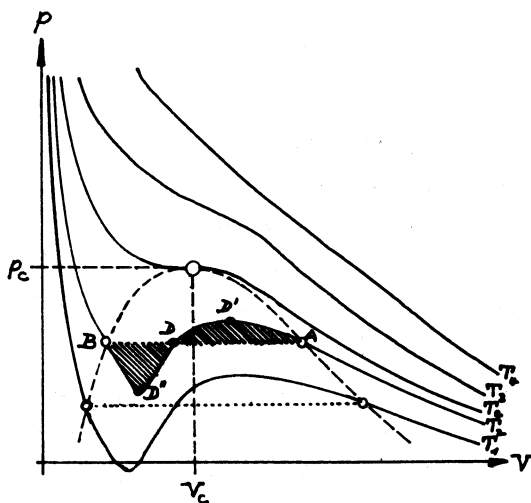
Das unzugängliche Volumen b : Die Zustandsgleichung des idealen Gases impliziert nicht nur, dass die potentielle Energie der intermolekularen Wechselwirkungen vernachlässigt ist, sondern auch, dass die Moleküle Massenpunkte sind, d.h. dass ih-

rer Bewegung das ganze Gefässvolumen V zur Verfügung steht. Bei harten, elastischen Kugeln von endlichem Radius ist der Bewegungsraum eingeschränkt. Bei gegebener mittlerer kinetischer Energie (d. h. bei gegebener Temperatur) ist die Zahl der Stösse pro sec, insbesondere mit der Wand, grösser als für ein Gas aus Masspunkten; denn die Wege zwischen irgendwelchen Stössen sind verkürzt wegen dem endlichen Molekülradius. Man kann dies dadurch berücksichtigen, dass man in die Zustandsgleichung des idealen Gases ein vermindertes Volumen $V-b$ einsetzt. Die Verminderung b wird unzugängliches Volumen *) genannt. Eine detaillierte Betrachtung zeigt, dass für b das vierfache Eigenvolumen der Moleküle einzusetzen ist.

Damit ist die van der Waals'sche Gleichung von der Seite der Atomistik her etwas beleuchtet. Wir betrachten sie hier trotzdem als Phänomenologie.

Diskussion der van der Waals'schen Gleichung.

① Die Isothermen



Einige Isothermen, wie sie sich aus der van der Waals-Gleichung ergeben, sind nebenstehend qualitativ skizziert. Die horizontalen Stücke, die man beim Experiment beobachtet (und damit auch das Koexistenzgebiet (S. 66)), ergeben sich nicht ohne weitere Überlegungen aus der van der Waals-Gleichung. Was aber vorkommt, ist eine Isotherme

*) englisch: excluded volume

mit einer horizontalen Wendetangente. Es ist naheliegend, den entsprechenden singulären Punkt mit dem kritischen Punkt (V_c, p_c, T_c) zu identifizieren. Aus der van der Waals-Gleichung folgt

$$\boxed{T_c = \frac{8a}{27bR} \quad p_c = \frac{a}{27b^2} \quad V_c = 3b} \quad \text{und damit}$$

$p_c V_c = \frac{3}{8} R T_c$ Wenn das van der Waals'sche Modell eine gute Beschreibung der wirklichen Gase gibt, muss für jedes Gas gelten $\frac{p_c V_c}{R T_c} = 0.375$. Wie die Tabelle zeigt, liegen die experimentellen Werte durchwegs tiefer:

van der Waals	H ₂ O	SO ₂	Äthylen C ₂ H ₄	Acetylen C ₂ H ₂	CO ₂	Äthan C ₂ H ₆	Xe	Propan C ₃ H ₈	N ₂	Ar	O ₂	CO	H ₂	⁴ He
0.375	0.230	0.269	0.270	0.274	0.275	0.285	0.288	0.290	0.291	0.291	0.292	0.294	0.304	0.308

Bedenkt man aber, dass die kritischen Temperaturen der aufgeführten Gase bis um einen Faktor 80 verschieden sind, so ist die Übereinstimmung erstaunlich gut.

② Negative Kompressibilität und Instabilität

Betrachte eine van der Waals'sche Isotherme für $T < T_c$, z.B. für $T = T_2$ (Skizze S. 73). Die Punkte auf der Kurve, die zwischen D' und D'' liegen, entsprechen einer negativen Kompressibilität, denn mit abnehmendem Volumen sinkt der Druck. Wir nehmen an, das System sei im Zustand, der irgend einem Punkt auf der van der Waals'schen Isotherme zwischen D' und D'' entspreche, z.B. im Zustand D. Wenn sich infolge einer Schwankung ein kleines Teilvolumen vergrößert, so nimmt der Druck im Innern zu, und es expandiert sich weiter, zum mindesten, bis es im Zustand D' angelangt ist. Umgekehrt nimmt bei einer kontrahierenden Schwankung der Druck im betrachteten Teilvolumen ab, und es wird von der Umgebung zusammengedrückt, zum mindesten, bis es im Zustand D'' angelangt ist. Der Kurvenabschnitt zwischen D' und D'' entspricht sicher instabilen Zuständen.

Die experimentelle Isotherme verläuft in diesem Gebiet tatsächlich nicht wie die van der Waals'sche. Der Druck ist unabhängig vom Volumen. Im thermodynamischen Gleichgewicht gibt es keine phänomenologischen Instabilitäten. Man kann das van der Waals'sche Modell dadurch modifizieren, dass man zwischen den Punkten A und B einen konstanten Druck postuliert. Es stellt sich dann aber die Frage, wo die Gerade $p = \text{const}$ hindurchzu legen ist, damit man mit den Gesetzen der Thermodynamik nicht in Konflikt kommt. Maxwell gab die Antwort: Die schraffierte Fläche unterhalb der Geraden muss gleich derjenigen oberhalb der Geraden sein, damit der zweite Hauptsatz der Thermodynamik (der erst später behandelt werden kann) nicht verletzt wird. Dank der Maxwell'schen Konstruktion ist es möglich, aus dem van der Waals'schen Modell einen Dampfdruck und ein Koexistenzgebiet von Gas und Flüssigkeit zu berechnen.

③ Das Gesetz der korrespondierenden Zustände.

Durch Einführung der dimensionslosen Zustandsvariablen $\tilde{p} = \frac{p}{p_c}$, $\tilde{v} = \frac{V}{V_c} = \left(\frac{v}{v_c}\right)$, $\tilde{T} = \frac{T}{T_c}$ lässt sich die van der Waals'sche Zustandsgleichung auf folgende Form bringen:

$$\left(\tilde{p} + \frac{3}{\tilde{v}^2}\right)(3\tilde{v} - 1) = 8\tilde{T}$$

Diese Form darf universell genannt werden, da sie die Parameter a und b , die für den Stoff charakteristisch sind, nicht enthält. Sie sagt aus, dass Gase, die gleiche Werte von \tilde{p} und \tilde{T} haben, auch in \tilde{v} übereinstimmen: Im $\tilde{p}\tilde{v}$ -Diagramm haben alle van der Waals'schen Gase dasselbe Koexistenzgebiet. Sie sind also in entsprechenden Zuständen, wenn sie in zwei der dimensionslosen Zustandsvariablen übereinstimmen.

Und nun kommt das grosse Wunder: Das Gesetz der korrespondierenden Zustände gilt mit grosser Genauigkeit für die wirklichen Gase, obwohl deren Verhalten nur qualitativ durch die van der Waals'sche Zustandsgleichung (ergänzt durch die Maxwell'sche Konstruktion) wiedergegeben wird! Offenbar können

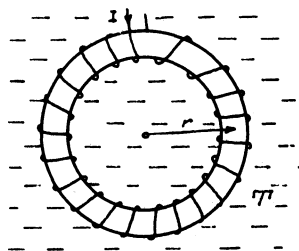
Teilchensysteme universelle Eigenschaften haben, auch wenn die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen von System zu System verschieden sind. Auf diesem Gebiet ist besonders in den letzten zehn Jahren sehr viel gearbeitet worden unter den Stichwörtern "Phasenumwandlungen" und "kritische Phänomene".

4.2.3. Weitere Beispiele für thermische Zustandsgleichungen.

A. Das ideale paramagnetische Material.

Betrachte ein magnetisierbares Material, bei dem die Beziehung zwischen der Magnetisierung \vec{M} und dem Felde \vec{H} durch die lineare Funktion $\vec{M} = \chi \vec{H}$ approximiert werden kann. χ ist die magnetische Suszeptibilität des Materials (Elektrizität und Magnetismus S. 145). Bei vielen Materialien, die Ionen mit einem permanenten magnetischen Moment enthalten, können die Messungen approximiert werden durch die Beziehung

$M = \frac{\Gamma}{T} H$. Dies ist das Gesetz von Curie. Ganz ähnlich wie das Gesetz $pV = RT$ entspricht das Curie'sche Gesetz einer Idealisierung: Es kann nur dann eine gute Näherung sein, wenn die Zahl der paramagnetischen Ionen pro cm^3 nicht zu gross und die Temperatur nicht zu tief ist (vgl. S. 19). Das Curie'sche Gesetz kann auch als thermische Zustandsgleichung aufgefasst werden: H , M und T sind Zustandsvariable. In der folgenden experimentellen Anordnung können z.B. H und T unabhängig voneinander variiert werden:



Ein schlanker, geschlossener Ring aus dem paramagnetischen Material sei bewickelt mit N Windungen eines isolierten Kupferdrahtes. Das Feld H im Ring ist dann gegeben durch $H = \frac{NI}{2\pi r}$, wobei I die Stromstärke und r der Radius des Ringes bedeutet. (Elektrizität und Mag-

netismus S. 142). Die ganze Einrichtung wird in ein Bad der Temperatur T eingetaucht.

Trotz der einfachen Zustandsgleichung ist das ideale paramagnetische System nicht so leicht zu verstehen wie das ideale Gas. Um die Problematik aufzuzeigen, stellen wir folgende Frage:

Was geschieht mit der elektrischen Arbeit A_{el}^{\star} , die man in das skizzierte System hineinsteckt, wenn man den Strom I in der (widerstandslos gedachten) Wicklung langsam von null auf den Wert I ansteigen lässt? Das Material im Ring wird dabei isotherm und reversibel magnetisiert.

Die elektrische Arbeit, die am System geleistet wird, ist gegeben durch $A_{el}^{\star} = \frac{1}{2\mu\mu_0} \vec{B}^2 \cdot v_0$, wobei v_0 das Volumen des Ringes ist, und angenommen wurde, dass die Wicklung direkt auf dem paramagnetischen Material liegt. Mit $\vec{B} = \mu\mu_0 \vec{H}$ und $\mu = \chi + 1$ wird dann

$$A_{el}^{\star} = \frac{1}{2} (\chi + 1) \mu_0 H^2 v_0 = \left(\frac{1}{2} \chi \mu_0 H^2 + \frac{1}{2} \mu_0 H^2 \right) v_0$$

(Elektrizität und Magnetismus S. 135, 143, 145). Das zweite Glied ist elektrische Arbeit, die man in die leere Ringspule hineinstecken müsste, um den Strom auf den Wert I zu bringen. Wenn wir beachten, dass $H = \frac{NI}{2\pi r}$, gleichgültig, ob der Ring gefüllt ist oder nicht, können wir folgendes sagen:

Die Arbeit, die der Anwesenheit des paramagnetischen Materials zuzuschreiben ist, beträgt bei isothermer, reversibler Magnetisierung

$$A^{\star} = \frac{1}{2} \chi \mu_0 H^2 v_0$$

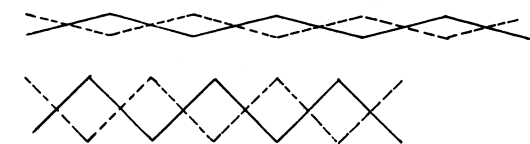
Wo ist diese Energie hingegangen?

Bei der isothermen, reversiblen Kompression des idealen Gases ist die entsprechende Antwort einfach: die ganze am Kolben geleistete Arbeit wird als Wärme an das Bad abgegeben, und die innere Energie des Gases verändert sich nicht (vgl. S. 64). Der tiefere Grund liegt darin, dass die Kräfte zwischen den Molekülen vernachlässigt werden. Beim van der Waals'schen Gas sieht es anders aus.

Beim idealen paramagnetischen Material liegen die Verhältnisse ganz ähnlich wie beim idealen Gas. Die Gültigkeit des Curie'schen Gesetzes impliziert, dass keine Wechsellinkung besteht zwischen den magnetischen Momenten der Ionen. Solange das Curie'sche Gesetz gilt, wird die ganze Arbeit $A^* = \frac{1}{2} \chi \mu_0 H^2 V$ bei isothermer, reversibler Magnetisierung als Wärme an das Bad abgegeben. Wir können hier den Beweis nicht geben. Wichtig ist folgendes: Man kann zu diesem Ergebnis gelangen, ohne dass man sich ein Modell des paramagnetischen Systems machen muss. Es folgt aus der thermischen Zustandsgleichung $M = \frac{\Gamma}{T} H$ durch rein phänomenologische (thermodynamische) Betrachtungen. Die Kenntnis des ersten Hauptsatzes reicht jedoch nicht aus (s.S. 132/133).

B. Eine vereinfachte thermische Zustandsgleichung für ein Gummiband.

Ein schwach gespanntes Gummiband verhält sich (innerhalb gewisser Grenzen) wie eine Feder: Die Verlängerung ist annähernd proportional zur Zunahme der Kraft. Interessant ist das thermische Verhalten: Beim Erwärmen unter konstanter Zugkraft zieht es sich zusammen. Eine rohe qualitative Erklärung ist folgende:



Gummi besteht aus langen Kettenmolekülen. Diese verkürzen sich mit steigender Temperatur, weil die transversalen Auslenkungen zunehmen. (Diese Vereinfachung ist wohl an der Grenze des Erlaubten!).

Sei F die Kraft, die das Band spannt und l dessen Länge. Die thermische Zustandsgleichung könnte zum Beispiel in folgender Form geschrieben werden: $l = l(F, T)$ oder $F = F(l, T)$.

In Übungsaufgaben wird gelegentlich folgende linearisierte Beziehung benutzt: $F = T \cdot \Lambda(l)$, wobei $\Lambda(l) > 0$. Sie ist rein akademisch und bestenfalls nur in einem sehr beschränkten Temperaturintervall anwendbar.

4.3. Einige Anwendungen des ersten Hauptsatzes.

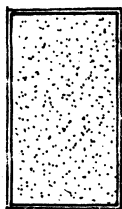
4.3.1. Die Molwärme von Gasen.

Wenn man einem System Wärme zuführt, erhöht sich im allgemeinen seine Temperatur.*) Die Temperaturerhöhung ist annähernd proportional zur zugeführten Wärmemenge, wenn diese genügend klein ist. Wir betrachten zunächst eine infinitesimale Wärmemenge δQ , die einem Mol eines Gases zugeführt werde. Die resultierende Temperaturerhöhung sei dT . Man kann dann eine Grösse C , die sog. Molwärme, definieren durch

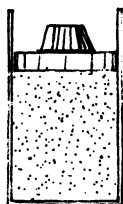
$$\delta Q = C dT \quad \text{Definition der Molwärme}$$

C hängt im allgemeinen vom Stoff, von der Temperatur und von den Bedingungen ab, unter denen das Experiment durchgeführt wird. Die einfachsten Beispiele für solche Bedingungen sind:

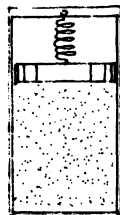
konstantes Volumen



konstanter Druck



elastischer Behälter



A. Die Molwärme bei konstantem Volumen.

Ist das Gas in ein starres Gefäß eingeschlossen, dann bleibt das Volumen beim Erwärmen konstant. Das Gas gibt weder Arbeit ab, noch wird ihm Arbeit zugeführt. Es ist also $\delta A = 0$. Nach dem ersten Haupt-

*) Es gibt Systeme, bei denen die Temperatur konstant bleibt: Bei Zufuhr von Wärme zu einem Wasser/Eis Gemisch auf 0°C wird lediglich etwas Eis geschmolzen.

satz gilt dann $dU = \delta Q^*$, sodass $C_V = \left. \frac{dU}{dT} \right|_{V=\text{const.}}$. Diese

Schreibweise ist noch nicht ganz korrekt: Damit man im allgemeinen Fall die Bedingung $V=\text{const.}$ einführen kann, muss U auch als Funktion von V aufgefasst werden^{*)}. Man muss deshalb schreiben $C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{V=\text{const.}}$. In der Thermodynamik hat sich folgende Schreibweise eingebürgert:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

Physikalisch interpretiert ist dies die Änderung der inneren Energie dividiert durch die Änderung der Temperatur in einem Experiment, bei dem das Volumen konstant gehalten wird. Mathematisch ist es die partielle Ableitung der Funktion $U(V, T)$ nach der Temperatur.

Das Modell des idealen Gases nach der klassischen Mechanik.

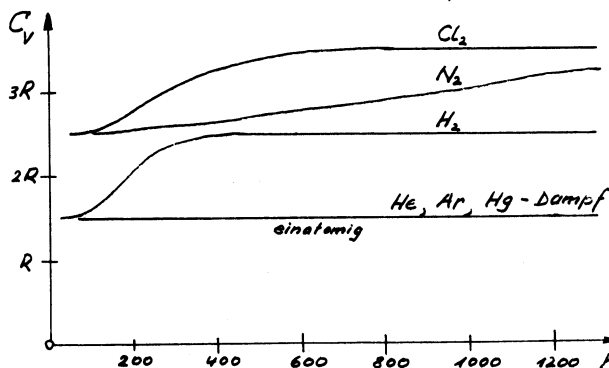
Nach S. 62 ist $U = \frac{1}{2} N k T (\underbrace{f_{\text{transl}}}_{3} + \underbrace{f_{\text{rot}}}_{2} + 2 \underbrace{f_{\text{osz}}}_{2})$, also für 1 Mol

$$C_V = \frac{1}{2} R (f_{\text{transl}} + f_{\text{rot}} + 2 f_{\text{osz}}), \text{ unabhängig von der Temperatur}$$

Für ein zweiatomiges Gas wäre z.B. $C_V = \frac{7}{2} R$ (vgl. S. 31).

Experimentelle Ergebnisse.

Die Experimente zeigen, dass die klassische Mechanik versagt: Die Molwärme bei zwei- und mehratomigen Gasen ist temperaturabhängig.

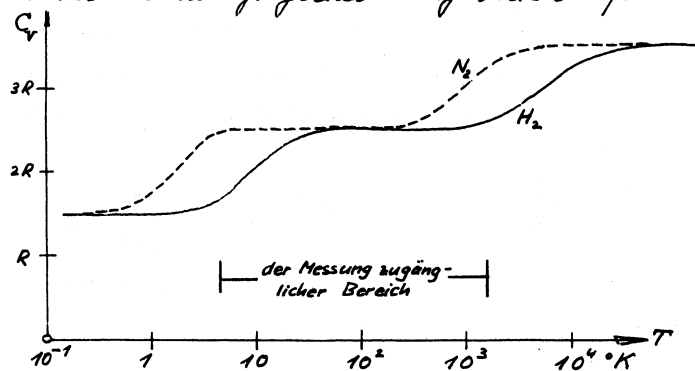


Nur die einatomigen Gase verhalten sich im Temperaturgebiet, das der Messung zugänglich ist, gemäß den Voraussagen der klassischen Mechanik: Es manifestieren sich die drei Freiheitsgrade der Trans-

^{*)} Dies bedeutet, dass wir V und T als frei wählbare ("unabhängige") Variable auffassen.

lation, indem $C_V = \frac{3}{2}R$. Wasserstoffgas H_2 verhält sich bei tiefen Temperaturen wie ein einatomiges Gas. Bei hoher Temperatur ist $C_V = \frac{5}{2}R$, was auch nicht mit dem auf der klassischen Mechanik beruhenden Äquipartitionsprinzip erklärbar ist, es sei denn, dass man entweder die beiden rotatorischen oder den oszillatorischen Freiheitsgrad ignoriert. Die Molwärmen von Cl_2 und N_2 streben bei höheren Temperaturen dem Äquipartitionswert $\frac{7}{2}R$ zu, aber bei tiefen Temperaturen ist $C_V = \frac{5}{2}R$.

Die experimentellen Ergebnisse sind nur deshalb scheinbar kompliziert, weil es nicht möglich ist, die Molwärmen in einem genügend grossen Temperaturbereich zu messen: Bei tiefen Temperaturen kondensieren die Gase, und der Dampfdruck kann so klein sein, dass sich die Molwärme des Dampfes (d.h. des Gases) nicht mehr messen lässt. Bei zu hohen Temperaturen andererseits werden die Moleküle zerstört: Sie dissoziieren. Wenn es z.B. möglich wäre, die Molwärmen von N_2 und von H_2 im Temperaturbereich von $10^{-1} K$ bis $10^4 K$ zu messen, so würde man folgende Ergebnisse finden:



Verschiedene zweiatomige Gase verhalten sich qualitativ gleich, was die Temperaturabhängigkeit der Molwärme anbelangt: Bei tiefen Tempe-

turen entspricht die Molwärme C_V derjenigen eines einatomigen Gases, indem nur die drei translatorischen Freiheitsgrade der Moleküle zur Molwärme beitragen. Man drückte sich früher folgendermassen aus: "die rotatorischen und die oszillatorischen Freiheitsgrade sind bei tiefen Tempe-

naturen eingefroren". Aus der Temperaturabhängigkeit der Molwärme von verschiedenen mehratomigen Gasen kann man schliessen, dass im oben dargestellten Falle mit steigender Temperatur zuerst die rotatorischen und dann die oszillatorischen Freiheitsgrade "auftauen." Erst bei hohen Temperaturen erreicht die Molwärme den von der klassischen Mechanik vorausgesagten Wert. Was "Einfrieren" und "Auftauen" bedeuten wird erst durch quantenmechanische Betrachtungen erklärt. Übrigens "friert" auch die Translation ein, doch liegt die entsprechende Temperatur bei einem makroskopischen Gefäss so tief, dass sich dieser Effekt experimentell nicht äussert bei einem Gas aus Molekülen oder Atomen. Anders steht es indessen beim "Elektronengas" in Metallen und Halbleitern (Vorlesungen über Festkörperphysik).

B. Die Molwärme bei konstantem Druck.

Nach der Definition auf S. 79 gilt $C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p$, wobei nach dem 1. Hauptsatz $\delta Q = dU - \delta A$. Mit $\delta A = -p dV$ (S. 60) wird $\delta Q = dU + p dV$. Da wir die Bedingung $p = \text{const.}$ in unsere Rechnung einführen können, müssen wir p zunächst als unabhängige Variable einführen. Als zweite unabhängige Variable wählen wir T . Demgemäss schreiben wir

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T dp \quad \text{und} \quad dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp$$

Nun führen wir die Bedingung $p = \text{const.}$ ein, indem wir setzen $dp = 0$. Es wird dann

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p dT + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT \quad \text{und damit}$$

$$\boxed{C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}$$

die unabhängige Variable, die physikalisch konstant gehalten wird, ist als unteren Index beigelegt (vgl. S. 80).

Das Beispiel des idealen Gases.

Die innere Energie ist (bei gegebener Teilchenzahl) nur von der Temperatur abhängig, sodass man nicht unterscheiden muss zwischen $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p$ und $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$. Damit gilt $C_p = C_V + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$. Wegen der thermischen Zustandsgleichung $pV = RT$ ist

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}, \text{ so dass } \boxed{C_p = C_V + R}$$

Es ist leicht einzusehen, dass $C_p > C_V$ sein muss in diesem Spezialfall: Da U nur von T abhängt, ändert sich U bei einer bestimmten Temperaturerhöhung um denselben Betrag, gleichgültig, ob man p oder V konstant hält. Im Falle $p = \text{const}$ muss aber mehr Wärme in das Gas hineinsteckt werden, da der beschwerte Kolben gehoben wird (Zeichnung S. 79).

Beim van der Waals'schen Gas wird die Sache nicht mehr so einfach sein, da die innere Energie U wegen der Anziehung der Moleküle auch vom Volumen abhängen muss. Damit wir dieses Beispiel behandeln können, leiten wir zuerst eine allgemeine Formel für den Unterschied zwischen C_p und C_V her.

C. Allgemeine Formel für $C_p - C_V$ bei Gasen.

Wir gehen vom 1. Hauptsatz aus:

$\delta Q' = dU + p dV$ und betrachten zunächst T und V als unabhängige Variable, sodass

$$\delta Q' = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + p dV$$

Mit Hilfe der thermischen Zustandsgleichung (wie sie auch lauten möge) kann V als Funktion von p und T ausgedrückt werden, womit

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp. \text{ Bei } p = \text{const. ist also } dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT$$

und damit

$$\underbrace{\delta Q_p}_{C_p dT} \Big|_{p=\text{const}} = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}_{C_V dT} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT$$

also

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

D. Das Beispiel des van der Waals'schen Gases.

Wir betrachten hier nur Zustände ausserhalb des Koexistenzgebietes von Gas und Flüssigkeit. Wenn wir von den Vorstellungen ausgehen, die wir auf S. 71-73 benutzt haben, um die van der Waals'sche Zustandsgleichung plausibel zu machen, dann unterscheidet sich die innere Energie des van der Waals'schen Gases von derjenigen des entsprechenden idealen (stark verdünnten) Gases nur durch die potentielle Energie, die durch die Anziehungskräfte bedingt ist. Da sich bei Erwärmung bei konstantem Volumen der mittlere Molekülabstand nicht ändert, kann die potentielle Energie keinen Beitrag liefern zu $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$. Für das van der Waals'sche Gas ist also nach diesen Vorstellungen C_V gleich gross wie für das entsprechende ideale Gas. Die potentielle Energie der Molekülanziehung nimmt aber zu mit dem Volumen. Wir erwarten also $C_p - C_V > R$. Wir normieren die potentielle Energie so, dass sie für $V \rightarrow \infty$ verschwindet. Bei unendlichem Volumen ist sie dann negativ, und zwar betragsmässig gleich der Arbeit, die der Binnendruck leistet bei der Kompression vom unendlichen Volumen auf das betrachtete Volumen V . Der Binnendruck leistet die Arbeit

$$A = - \int_{\infty}^V p_B dV = - \int_{\infty}^V \frac{a}{V^2} dV = \frac{a}{V}. \text{ Dies ist die Abnahme der poten-}$$

tiellen Energie. Die innere Energie ist also

$$U = U_{\text{ideal}} - \frac{a}{V}$$

Berechnung von $C_p - C_v$ nach S. 84:

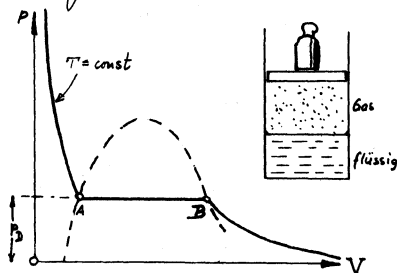
$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \underbrace{\left(\frac{\partial U_{\text{ideal}}}{\partial V}\right)_T}_0 + \frac{a}{V^2} = \frac{a}{V^2}, \text{ also } C_p - C_v = \left(\frac{a}{V^2} + p\right) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{RT}{V-b} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

der zweite Faktor ergibt sich aus der Zustandsgleichung $(p + \frac{a}{V^2})(V-b) = RT$. Der Druck ist nun als konstant zu betrachten und das Volumen als Funktion der Temperatur allein. Man darf dann setzen $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 1 / \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{1}{R} \left[-\frac{2a}{V^3}(V-b) + \left(p + \frac{a}{V^2}\right) \right] = \frac{1}{R} \left[-\frac{2a}{V^3}(V-b) + \frac{RT}{V-b} \right]. \text{ Damit ist}$$

$$C_p - C_v = \frac{RT}{V-b} \cdot \frac{R}{\frac{RT}{V-b} - \frac{2a}{V^3}(V-b)} = \frac{R}{1 - \frac{2a}{RTV^3}(V-b)^2} \quad (> R, \text{ wie erwartet})$$

Die Molwärme C_p im Gebiet der Koexistenz von Gasphase und flüssiger Phase.



Der Druck in diesem Gebiet ist der Dampfdruck p_D . Er hängt nur von der Temperatur ab. Führt man dem System Wärme zu bei konstant gehaltenem Druck p_D , dann ändert sich die Temperatur nicht. Die Molwärme C_p ist unendlich.

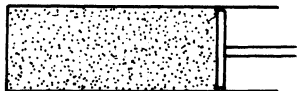
gross! Der Punkt im pV -Diagramm, der den Zustand des Systems beschreibt, bewegt sich bei Wärmezufuhr auf der Isotherme von A nach B, d.h. der Anteil der Flüssigkeit nimmt ab (sie verdunstet, siedet), und der Anteil des Dampfes nimmt zu.

Andere Zweiphasensysteme zeigen ein ganz analoges Verhalten. Führt man z.B. einem Gemisch von Wasser und Eis Wärme zu, so steigt die Temperatur nicht bis alles Eis geschmolzen ist. Man spricht in solchen Fällen von latenter Wärme.

4.3.2. Adiabatische, reversible Zustandsänderungen.

In der Thermodynamik nennt man eine Zustandsänderung adiabatisch ^{*)}, wenn dem betrachteten System weder Wärme zugeführt noch entzogen wird, d.h. wenn das System nach außen thermisch isoliert ist: $\delta Q = 0$.

Adiabatische, reversible Volumenänderung beim idealen Gas.



Ein Mol des idealen Gases sei eingeschlossen in einem thermisch isolierten Zylinder, der durch einen Kolben abgeschlossen ist. Der Zustand des Systems kann verändert werden durch Verschiebung des Kolbens. Wir nehmen an, dass der Kolben so langsam verschoben werde, dass die Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle in jedem Teilvolumen dieselbe sei. Eine notwendige Bedingung hierfür ist sicher, dass die Kolbengeschwindigkeit klein ist Vergleich zur Schallgeschwindigkeit im Gas.

Der erste Hauptsatz fordert $dU = \delta A' = -pdV$, also $dU + pdV = 0$. Da beim idealen Gas die innere Energie nur von der Temperatur abhängt, darf man schreiben $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{dU}{dT}$, sodass $dU = C_V dT$, und

$C_V dT + pdV = 0$. Wir wollen nun T und V als unabhängige Variable betrachten, und eliminieren p mit Hilfe der thermischen Zustandsgleichung $pV = RT$. Wir haben dann

$$C_V dT + RT \frac{dV}{V} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{dT}{T} + \frac{R}{C_V} \cdot \frac{dV}{V} = 0$$

Wir machen nun die Voraussetzung, dass C_V im betrachteten Temperaturbereich nicht von der Temperatur abhängt. Die Inte-

*) Das Wort "adiabatisch" stammt aus dem Griechischen: $\alpha\delta\alpha\ \pi\alpha\iota\upsilon\epsilon\iota\upsilon$ heißt "nicht-durch-gehen". Es wird auch in der klassischen Mechanik und in der Quantenmechanik gebraucht, hat dort aber nichts zu tun mit der Vermeidung des Durchganges von Wärme, sondern mit der Vermeidung des Durchganges eines (quanten)mechanischen Systems von einem (Quanten)-Zustand in einen andern.

gration vom Ausgangszustand T_1, V_1 zum Endzustand T_2, V_2 ergibt dann $\ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{R}{C_v} \ln \frac{V_2}{V_1} = 0$, also $\frac{T_2}{T_1} \cdot \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\frac{R}{C_v}} = 1$ und

$$T_1 V_1^{\frac{R}{C_v}} = T_2 V_2^{\frac{R}{C_v}}$$

Das Gas erwärmt sich bei Kompression und kühlt sich ab bei Dilatation. Man kann dies auch mit Hilfe des gaskinetischen Modells (S. 20-22) einsehen: Wenn sich der Kolben gegen das Gas bewegt, werden die Moleküle mit grösserer Absolutgeschwindigkeit reflektiert bzw. emittiert.

Die Erwärmung bzw. Abkühlung ist umso grösser, je kleiner die Molwärme C_v ist. Einatomige Gase zeigen deshalb grössere Temperaturänderungen als mehratomige Gase. (Demonstration: Vergleich von Argon A mit CO_2).

Mit $T = \frac{1}{R} pV$ wird obige Beziehung

$p_1 V_1^{\left(\frac{R}{C_v} + 1\right)} = p_2 V_2^{\left(\frac{R}{C_v} + 1\right)}$. Beim idealen Gas ist nach S. 83 $C_p = R + C_v$, sodass $\frac{R}{C_v} + 1 = \frac{C_p}{C_v}$, also

$$p_1 V_1^{\frac{C_p}{C_v}} = p_2 V_2^{\frac{C_p}{C_v}}$$

Vergleich mit der isothermen Volumenänderung: Wenn der Zylinder

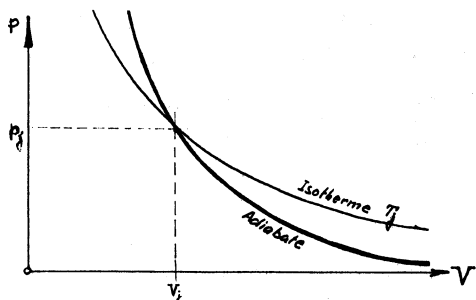
in ein Bad mit der konstanten Temperatur T_1 eingetaucht ist, dann gilt anstelle der Gleichung

$$p V^{\frac{C_p}{C_v}} = p_1 V_1^{\frac{C_p}{C_v}} = \text{const.}$$

die Gleichung

$$pV = RT_1 = \text{const.}$$

Da $\frac{C_p}{C_v} > 1$ verläuft die Adiabate durch einen beliebigen Punkt p_j, V_j im pV -Diagramm steiler als die Isotherme durch denselben Punkt.



Arbeitsleistung bei einer adiabatischen Volumenänderung: Nach dem ersten Hauptsatz gilt allgemein bei einer adiabatischen Volumenänderung $dU = \delta A^\dagger$. Die ganze Arbeitsleistung dient zur Veränderung der inneren Energie. Bei einer adiabatischen Expansion geht die ganze Arbeit, die der Kolben leistet auf Kosten der inneren Energie des Systems. Ein ganz anderes Ergebnis erhielten wir bei der isothermen Expansion des idealen Gases: Die ganze Arbeit, die der Kolben dort leistet stammt aus dem Wärmereservoir, und die innere Energie des Gases ändert sich nicht (vgl. S. 64).

Die Arbeit bei einer endlichen adiabatischen Volumenänderung ist leicht zu berechnen, wenn man einen Temperaturbereich betrachtet, wo C_V nicht von der Temperatur abhängt. Mit $dU = C_V dT = \delta A^\dagger$ wird dann

$$A^\dagger = C_V (T_2 - T_1)$$

Adiabatisch reversible Längenänderung eines Gummibandes.

Ein Gummiband verhält sich insofern umgekehrt wie ein Gas, als es sich beim Erwärmen zusammenzieht statt ausdehnt (vgl. S. 78). Entsprechend erhitzt es sich bei der adiabatischen Streckung und kühlt sich ab beim adiabatischen Zusammenschnellen. Beim Versuch einer Berechnung der Temperaturänderung auf Grund der linearisierten Zustandsgleichung (S. 78) erkennt der Leser bald, dass die bisher behandelte Thermodynamik nicht ohne weiteres ausreicht. (Das Problem wird erst auf S. 136 behandelt.)

5. Der zweite Hauptsatz der Wärmelehre

5.1. Über die Umwandlung von Wärme in Arbeit.

5.1.1. Das perpetuum mobile zweiter Art.

Mit Hilfe der isothermen Expansion des idealen Gases ist es nach S. 63/64 möglich, einem Wärmereservoir Wärme zu entziehen und zu 100% in Arbeit umzuwandeln. Diese Wärme-Arbeitsmaschine hat insofern einen schwerwiegenden Nachteil: Sie kann nicht dauernd laufen. Die Freude ist zu Ende, wenn der Kolben einmal ausgefahren ist. Eine dauernd laufende Maschine müsste so konstruiert sein, dass sie zyklisch arbeitet. Beim Durchlaufen des Zyklus leistet sie Arbeit, und am Ende ist sie wieder im Anfangszustand, damit das Spiel von vorne beginnen kann. Ein solcher Zyklus wird auch als Kreisprozess bezeichnet. Der zweite Hauptsatz der Wärmelehre macht folgende Aussage:

Es gibt keine Maschine, die Wärmeenergie aus einem Wärmereservoir entnimmt und mit Hilfe eines Kreisprozesses in Arbeit umwandelt, ohne dass ein zweites Wärmereservoir mit tieferer Temperatur vorhanden ist, an das die Maschine Wärme abgibt.

Beispiel: Es ist nicht möglich, ein Unterseeboot zu konstruieren, das die Energie zum Antrieb des Propellers dem Wärmehalt des umgebenden Meerwassers entzieht.

Eine dauernd laufende Maschine, die einem Wärmereservoir Wärme entzieht und in Arbeit umwandelt, ohne dass ein zweites Wärmereservoir im Spiele ist, wird perpetuum mobile zweiter Art genannt. Das perpetuum mobile zweiter Art verletzt den ersten Hauptsatz, d.h. den Energieerhaltungssatz, nicht, im Gegensatz zum gewöhnlichen perpetuum mobile. Es ist der zweite Hauptsatz der Wärmelehre, der sagt: Es gibt kein perpetuum

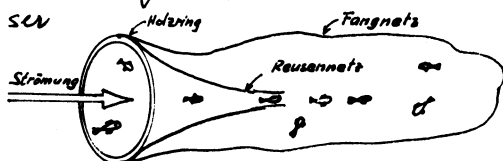
um mobile zweiten Art.

Wenn wir hier von "Maschinen" sprechen, so müssen es nicht unbedingt vom Menschen gebaute Maschinen sein. Es kann sich auch um biologische Organismen handeln. Man könnte sich z.B. fragen, ob ein Muskel als "Wärme-kraft-maschine" aufgefasst werden kann. (Die Antwort ist hier allerdings "nein".)

Der zweite Hauptsatz der Wärmelehre ist im Grunde genommen ein Erfahrungssatz. Wir wollen zunächst einmal die Möglichkeit offen lassen, dass die bisher in Betracht gezogenen "Maschinen" nicht raffiniert genug konstruiert waren. Wir nehmen an, wir hätten eine Technologie, insbesondere eine Feintech-nik, die uns alles liefert, was wir uns wünschen, und versuchen, damit ein perpetuum mobile zweiten Art zu konstruieren.

A. Die Reusen - Maschine.

Diese Maschine ist nach der Fisch-Reuse^{*)} benannt, nach einer Einrichtung, die verwendet wird zum Fischfang im strömenden Wasser



Die Fische sammeln sich im Fangnetz an, weil sie den Ausweg durch den engen Reusentrichter nicht mehr finden.

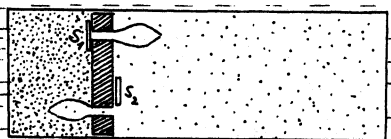
Die ideale Technologie liefert uns nun eine Molekül-Reuse: Sie besteht aus feinen, elastischen Fasern, die geeignet gekrümmt sind, sodass Moleküle nur in einer Richtung passieren können; während aus der Gegenrichtung auftreffende Moleküle re-



flektiert werden. Solche Reusen werden nun in den Kolben einer Wärme-kraft-maschine eingebaut, deren Arbeitsmedium z.B. das ideale Gas sei. Dieses befindet sich in einem Zylinder,

*) Reuse heisst List, französisch: la ruse.

der in ein Wärmebad der Temperatur T_1 eingetaucht ist. Ein zweites Wärmereservoir werde zunächst nicht in Betracht gezogen. Diese listige



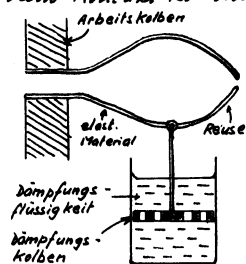
Damit haben wir ein perpetuum mobile zweiter Art konstruiert!

Warum die Reusenmaschine nicht funktioniert.

Wir nehmen an, dass die Fasern der Reuse aus ideal elastischem Material hergestellt seien. Wenn man keine Dämpfungsrichtung anbringt, wird die Reuse nach dem Durchgang eines Moleküls auf- und zuschwingen, sodass auch Moleküle aus der Gegenrichtung passieren. Wir wollen diesem Mangel abhelfen durch Anbringen einer Dämpfungsrichtung an den Reusefasern. Man könnte z.B. den ape-

riodischen Grenzfall realisieren (Physik I, S. 181). Zur Illustration diskutieren wir zwei verschiedene Dämpfungsrichtungen. Bei beiden ist die Dämpfungskraft proportional zur Geschwindigkeit.

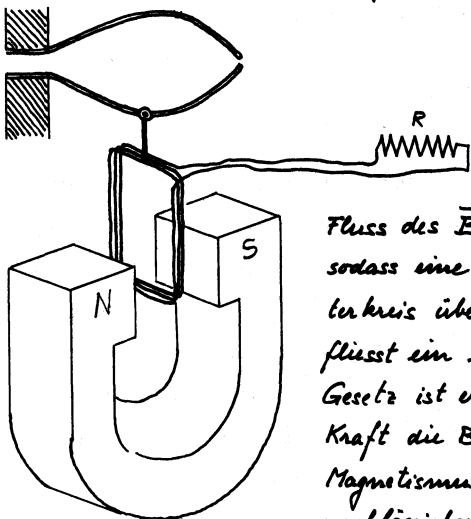
a) Dämpfung durch Reibung in einer viskosen Flüssigkeit: Die Reusenfasern werden mit einem durchlöchernten Kolben verbunden, der in eine Flüssigkeit eingetaucht ist, die mit dem Wärmebad T_1 in wärmeleitendem Kontakt ist und dessen Temperatur hat.



No Reibung ist, ist aber immer auch Brown'sche Bewegung (S. 42). Infolge der Brown'schen Bewegung des Kolbens in der Dämpfungsflüssigkeit wird die Reuse dauernd auf- und zugeklappt. Da die Reuse und der Dämpfungs-kolben so klein konstruiert sein müssen, dass die Reuse durch ein einzelnes Molekül geöffnet werden kann, wird die Brown'sche Bewegung sehr heftig sein. Das bedeutet aber, dass die Reuse zeitweise offen ist und Moleküle in der "falschen" Richtung passieren lässt. Andererseits ist sie nicht immer bereit, Moleküle von links nach rechts passieren zu lassen. Darum funktioniert die Maschine nicht!

Wenn man die Maschine zum Laufen bringen will, muss man die Brown'sche Bewegung des Dämpfungs-kolbens reduzieren. Vergrößerung seiner Masse führt nicht zum Ziel, da sie keinen Einfluss hat auf $\langle x^2 \rangle$ (vgl. S. 44). Vergrößerung der Kolbenfläche, d.h. der hydrodynamischen Reibung, würde die Passage eines Moleküls in der gewünschten Durchlassrichtung behindern. Die einzige Lösung besteht darin, dass man die Temperatur der Dämpfungsflüssigkeit unter T_1 senkt. Dazu brauchen wir aber ein zweites Wärmereservoir mit $T_2 < T_1$. Damit ist die Maschine aber kein perpetuum mobile zweiter Art mehr. Auch wird dem Wärmebad T_2 Wärme zugeführt, nämlich die Reibungswärme, die der bewegte Dämpfungs-kolben in der Dämpfungsflüssigkeit erzeugt (vgl. S. 89).

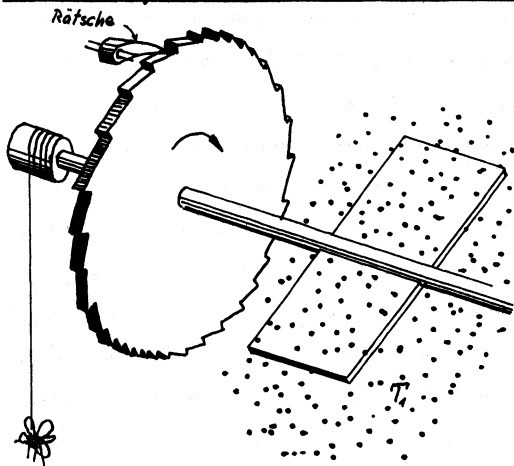
6.) Elektromagnetische Dämpfung: Jede Reusenfeder werde mechanisch mit einer Spule verbunden, von der ein Teil der Windungsfläche in das \vec{B} -Feld eines permanenten Magneten eintaucht.



Wenn sich die Reusenfeder bewegt, dann ändert sich der Fluss des \vec{B} -Feldes durch die Windungsfläche, sodass eine Spannung induziert wird. Da der Leiterkreis über den Widerstand R geschlossen ist, fließt ein Induktionsstrom. Nach dem Lenz'schen Gesetz ist er so gerichtet, dass die Biot-Savart-Kraft die Bewegung hemmt (Elektrizität und Magnetismus S. 153). Die Dämpfungskraft ist bei vernachlässigbarer Selbstinduktion proportional zur Geschwindigkeit der Spule.

Diese Dämpfungsvorrichtung hat dieselben Tücken wie die zuerst diskutierte: Der Widerstand R rauscht (S. 46) und schickt einen fluktuierenden Strom durch die Spule, sodass diese durch die entsprechende Biot-Savart-Kraft geschüttelt wird. Auch hier ist die Reuse zeitweise offen und lässt Moleküle in der falschen Richtung passieren. Damit die Reusenmaschine Arbeit leisten kann, muss der Widerstand R auf einer Temperatur gehalten werden, die tiefer liegt als T_1 .

B. Die Feynman'sche Rätchenmaschine (Feynman Lectures).

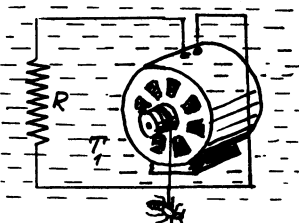


Die skizzierte Einrichtung befindet sich in einem Gas, dessen Temperatur T_1 betrage. Die Moleküle "brommeln" auf die Schaufeln. Ohne Rätche (und ohne angehängtes Gewicht) würde das Rad eine Zitter-drehbewegung (rotatorische Brownsche Bewegung) ausführen.

die Rätsehe sorgt nun dafür, dass sich das Rad nur in einem Sinne drehen lässt. Die Maschine kann dann dauernd Arbeit leisten, z.B. ein kleines Gewicht in die Höhe winden. Ein zweites Wärmereservoir wird nicht benötigt, d.h. diese Maschine ist ein perpetuum mobile zweiter Art.

Der Haken ist hier der folgende: Die ideal elastische Rätsehe springt nach dem Niederfallen wieder in die Höhe. Wenn sich das Rad im Moment der Berührung im Pfeilsinne ("vorwärts") dreht, springt sie höher, als wenn es sich im Gegsinn ("rückwärts") dreht. Die Sperrfunktion der Rätsehe wird also bei überwiegender Vorwärtsdrehung beeinträchtigt... u.s.w.. Bringt man eine Vorrichtung an, die die Bewegung der Rätsehe dämpft, dann wird sie der Brownschen Bewegung unterworfen (vgl. S. 92/93) und springt aus diesem Grunde auf. Man kann zeigen, dass die Maschine nur dann dauernd Arbeit abgeben kann, wenn die Temperatur des Dämpfungsmediums unter der Gastemperatur liegt. Dem Dämpfungsmedium wird dabei Energie zugeführt, da es das immer höhere Aufspringen der Rätsehe verhindert.

C. Ein elektrisches perpetuum mobile 2. Art.



Mit der Rausch-Leistung eines Widerstandes (S. 47) soll ein Elektromotor betrieben werden. Da die Rauschspannung dauernd das Vorzeichen wechselt, muss ein Wechselstrommotor genommen werden

(Man stelle sich z.B. einen Staubsaugermotor vor. Feldwicklung und Rotorwicklung werden vom selben Strom durchflossen, sodass bei einer Änderung der Stromrichtung das Drehmoment das Vorzeichen nicht ändert.) Motor und Widerstand seien im selben Wärmebad. Auch diese Einrichtung ist ein perpetuum mobile zweiter Art. Es ist sogar verwandt mit der Rätsechenmaschine, indem eine Schwankungserscheinung zur Arbeitsleistung herangezogen werden soll, nämlich die Brownsche Bewegung der Ladungsträger im Widerstand. Ein rätsechenartiges Gebilde kommt aber nicht vor. Trotzdem ist es auch hier die Untherbarkeit von Reibung (Dissipation) und Schwankung, die das Funk-

tionieren verbunden:

Man kann zeigen, dass im Zeitmittel keine Übertragung elektrischer Arbeit vom Widerstand auf den Motor stattfindet aus folgenden Gründen: Jeder stromdurchflossene Elektromotor ist auch ein Generator. Betrachte zunächst den Fall, wo der Motor kein Gewicht in die Höhe zu winden hat. Der Rotor auf der Temperatur T_1 führt eine Brown'sche Dreh-Zitterbewegung aus (vgl. S. 45), die Anlass gibt zu einer fluktuierenden Induktionsspannung und damit zu einem fluktuierenden Strom durch den Widerstand R . Bei gleichen Temperaturen von Motor und Widerstand sind im Zeitmittel die gegenseitig abgegebenen elektrischen Leistungen gleich gross. Wenn etwas übrig bleiben soll für mechanische Arbeitsleistung durch den Motor, muss dieser eine tiefere Temperatur haben als der Widerstand. Wir brauchen ein zweites Wärmereservoir auf tieferer Temperatur.

D. Die Abwärme

Der zweite Hauptsatz fordert nicht nur, dass die Arbeit leistende Maschine dem Wärmereservoir auf der höheren Temperatur Wärme entzieht, sondern auch dass sie dem Wärmereservoir auf der tieferen Temperatur Wärme zuführt. Diese Wärme wird als Abwärme bezeichnet. (Wenn es keine Abwärme gäbe, könnte man das Wärmereservoir auf der tieferen Temperatur unendlich klein machen. Damit wäre man zum perpetuum mobile zweiter Art zurückgekehrt).

Am Beispiel der Reussenmaschine lässt sich die Produktion der Abwärme einsehen: Die ungedämpften Reussenfedern wären Oszillatoren, deren Wärmebewegung durch die Moleküle des Arbeitsgases hervorgerufen wird. Andererseits würden die Dämpfkolben (bzw. die Dämpfungsspule) für sich allein eine Brown'sche Bewegung ausführen, die der Temperatur der Dämpfungsflüssigkeit (bzw. des Dämpfungswiderstandes R) entspräche. Nun sind Reussenfeder und Dämpfungseinrichtung miteinander mechanisch verbunden

gemäß den Skizzen auf S. 92 und 93. Bei gleicher Temperatur von Arbeitsgas und Dämpfungsmedium wird durch die mechanische Verbindung über ein längeres Zeitintervall von der Reuse am Dämpfungskolben gleichviel Arbeit geleistet, wie der Dämpfungskolben an der Reuse leistet: Wir haben in diesem Fall keine Abwärme. Aber die Maschine kann auch keine Arbeit abgeben.

Wenn man nun die Dämpfungsflüssigkeit (bzw. den Dämpfungswiderstand R) unter die Temperatur des Arbeitsgases kühlt, indem man sie mit einem Wärmereservoir tieferen Temperatur in Kontakt bringt, dann wird durch die Bewegung der Reusenfeder am Dämpfungskolben mehr Arbeit geleistet als der Dämpfungskolben an der Reusenfeder leistet. Die Arbeitsbilanz wird im Dämpfungsmedium in Wärme umgewandelt (Reibungswärme bei Flüssigkeitsdämpfung, Joule'sche Wärme bei elektromagnetischer Dämpfung) und an das Wärmereservoir tieferen Temperatur abgegeben: das ist die Abwärme.

Diese Ideen lassen sich auf die Feynman'sche Rätchenmaschine übertragen: Die Abwärme wird in der Dämpfungsrichtung der Rätche produziert.

Das Beispiel C des Wechselstrommotors, der durch das Widerstandsrauschen in Betrieb gesetzt wird, passt auf den ersten Blick nicht in unser Schema hinein, da am Motor keine Dämpfungsrichtung angebracht ist. Man könnte z.B. den Motor ins Vakuum bringen. Der Rotor wäre dann nicht dem Molekülbombardement ausgesetzt und würde für sich allein keine Drehritterbewegung ausführen und keine Energie an den Rauschwiderstand R abgeben. Der Energiefluss ginge dann vom Widerstand an den Motor, und dieser könnte z.B. ein Gewicht heben. Selbstverständlich müsste das Gewicht im Vakuum sein; denn sonst wäre es der Brown'schen Bewegung unterworfen. Es würde diese auf den

Rotor übertragen.

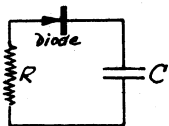
Für den Fall, dass Motor und Gewicht im Vakuum sind, kommt man auf Grund der obigen Betrachtungen zum Schluss, dass eine resultierende Übertragung von elektrischer Energie vom Widerstand auf den Motor stattfindet und das Gewicht gehoben wird. Damit hätten wir eine Wärmekraftmaschine ohne Abwärme, und eine solche ist äquivalent zum perpetuum mobile zweiter Art. Aus folgendem Grunde ist dies ein Trugschluss: Die statistische Natur des Widerstandsrauschens hat zur Folge, dass das Drehmoment des Wechselstrommotors schwankt, obwohl der Drehsinn immer derselbe ist. Diese Fluktuationen erzeugen Vibrationen, d.h. Schallwellen. Die einigermaßen geordneten Atombewegungen in der Schallwelle gehen mit der Zeit in ungeordnete Bewegungen über. Dieser Vorgang heisst Dissipation (s.S. 5 und S. 42). Der Rotor und das Gewicht werden also aufgereizt und durch ihre eigenen Atombewegungen "geschüttelt". Durch dauernden Entzug von Wärme vom Motor muss man dafür sorgen, dass dessen Temperatur unter derjenigen des rauschenden Widerstandes R liegt. Auch in diesem Beispiel ist die Abwärme nicht zu umgehen:

Es gibt kein perpetuum mobile zweiter Art.

(R.E. Clausius 1850 ; William Thomson (Lord Kelvin) 1854).

Man kann diese Aussage als eine Formulierung des zweiten Hauptsatzes auffassen.

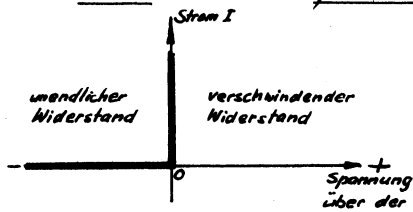
E. Ein Beispiel zur qualitativen Anwendung des zweiten Hauptsatzes.



Das Rauschen eines Widerstandes R soll ausgenutzt werden zum Aufladen eines Kondensators. Damit sich dieser nicht über den Widerstand entladen kann, muss eine Diode in den Kreis geschaltet werden. Eine Diode ist eine Einrichtung, die den Strom nur in einer Richtung passieren lässt. Es

gibt verschiedene Realisierungsmöglichkeiten: Halbleiter-Dioden, elektrolytische Dioden (Elektrolytische S. 75), Gleichkathodenröhren ...

Die ideale Diode hätte für alle Frequenzen folgende Strom-Spannungscharakteristik:



Wenn man sie "verkehrt" polt, fließt kein Strom, d.h. der Widerstand ist unendlich gross.

In der "Vorwärtsrichtung" ist der Widerstand null. Vernachlässigt man die Selbstinduktion des betrachteten Kreises, dann erwartet man, dass der Kondensator mit der Zeit auf eine Spannung aufgeladen wird, welche etwa gleich der Spitzenspannung des Widerstandsrauschens ist. Der geladene Kondensator kann auf irgend eine Weise zur Arbeitsleistung verwendet werden. Er könnte z.B. einen Elektromotor speisen. Die ideale Diode würde also die Konstruktion eines perpetuum mobile 2. Art ermöglichen. Nach dem zweiten Hauptsatz gibt es also keine ideale Diode.

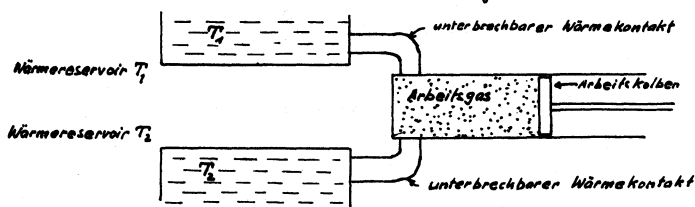
5.1.2. Der Carnot'sche Kreisprozess.

Wir betrachten nun eine Wärme-Arbeitsmaschine, die den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik nicht verletzt. Lange vor Clausius und William Thomson erkannte Sadi Carnot (1796-1832), im Ingenieur, dass zur Realisierung einer Wärmekraftmaschine zwei Wärmereservoirs mit verschiedenen Temperaturen notwendig sind. Zu seiner Zeit glaubte man noch, dass die Wärme ein Stoff sei, eine Wärmemenge also eine Stoffmenge, die allerdings zum Teil in Arbeit umgewandelt werden könne. Es gelang Sadi Carnot, mit dieser Vorstellung die richtige Formel für den Wirkungsgrad herzuleiten.

Die hier diskutierte "Maschine" ist eine Gedankenkonstruktion, ein idealisiertes Modell, das sich näherungsweise verwirklichen liesse. Wärme wird mit Hilfe eines "Arbeitsmediums" - der Einfachheit halber wählen wir das ideale Gas - zum Teil in mechanische Arbeit umgewandelt. Diese

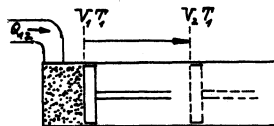
Wahl ist unwesentlich im folgenden Sinn: Die Annahme des van der Waals'schen Gases würde die Rechnung nur kompliziert und unübersichtlich machen, während am Schluss dasselbe Ergebnis herauskommt für den Bruchteil der zugeführten Wärme, der in mechanische Arbeit umgewandelt wird.

Das Arbeitsmedium kann abwechselungsweise mit dem Wärmereservoir höherer Temperatur (T_1) oder mit dem Wärmereservoir tieferer Temperatur (T_2) in Kontakt gebracht werden. Nach einem Zyklus muss das Arbeitsmedium wieder im Ausgangszustand sein; denn nur so kann der Zyklus beliebig oft wiederholt werden (dauernd laufende Maschine). Zunächst nehmen wir an, dass alle Teilprozesse reversibel verlaufen. Zum Beispiel darf das Arbeitsmedium erst dann mit einem Wärmereservoir in Kontakt gebracht werden, wenn es dessen Temperatur hat. Die Gasmenge sei 1 Mol.

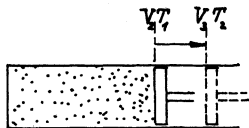


prozesse des Kreisprozesses reversibel geführt werden (vgl. S. 63 und 87).

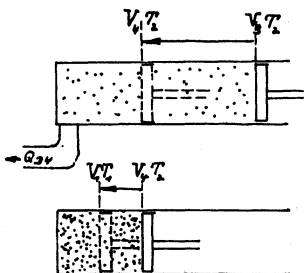
Der betrachtete Kreisprozess besteht aus folgenden 4 Teilprozessen:



- ① → ② Wärmekontakt mit Reservoir T_1 :
isotherme Expansion bei T_1 von V_1 auf V_2
 $A_{12} = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = Q_{12}$ (S. 63/64)



- ② → ③ Kein Wärmekontakt:
adiabatische Expansion von V_2 auf V_3
 $T_1 \rightarrow T_2$, $A_{23} = C_V (T_1 - T_2)$ (S. 88)

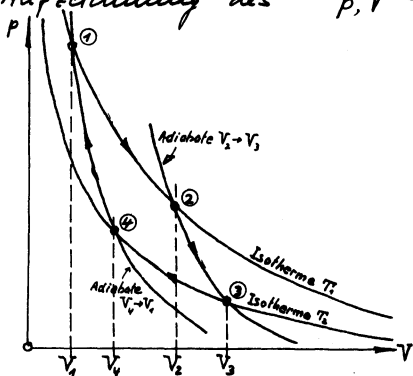


- ③ → ④ Wärmekontakt mit Reservoir T_2 :
isotherme Kompression bei T_2 von V_3 auf V_4
 $A_{34} = RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} = Q_{34}$

- ④ → ① Kein Wärmekontakt:
adiabatische Kompression von V_4 auf V_1
 $T_2 \rightarrow T_1$, $A_{41} = C_V (T_1 - T_2)$

Beachte, dass $A_{12}^{\uparrow}, A_{23}^{\uparrow}, A_{34}^{\downarrow}, A_{41}^{\downarrow}, Q_{12}^{\downarrow}, Q_{34}^{\downarrow}$ hier positive Größen sind.

Einen Überblick über den Kreisprozess gewinnt man durch Aufzeichnung des p, V -Diagramms:



Die Volumina V_1, V_2, V_3, V_4 können nicht unabhängig sein, wenn sich der Zyklus schließen soll. Eine Beziehung ergibt sich aus den Gleichungen für die beiden Adiabaten:

$$T_1 V_1^{\frac{R}{C_V}} = T_2 V_2^{\frac{R}{C_V}} \quad \text{und} \quad T_2 V_3^{\frac{R}{C_V}} = T_1 V_4^{\frac{R}{C_V}}$$

Durch Division der oberen Gleichung durch die untere wird $\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\frac{R}{C_V}} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\frac{R}{C_V}}$ also $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$.

Für die isothermen Teilprozesse gilt damit

$$\frac{Q_{12}^{\downarrow}}{T_1} = \frac{Q_{34}^{\downarrow}}{T_2}$$

Formale Betrachtungen werden übersichtlicher, wenn nur eine Pfeilsorte vorkommt. Mit $Q_{34}^{\uparrow} \equiv -Q_{34}^{\downarrow}$ wird dann

$$\frac{Q_{12}^{\downarrow}}{T_1} + \frac{Q_{34}^{\uparrow}}{T_2} = 0$$

(Diese Beziehung für einen reversiblen Kreisprozess lässt sich verallgemeinern.)

Der Carnot'sche Wirkungsgrad.

Der Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine wird nach Carnot wie folgt definiert:

$\eta_{\text{Carnot}} = \frac{\text{vom Arbeitsmedium abgegebene Arbeit} - \text{ins Arbeitsmedium hineingesteckte Arbeit}}{\text{vom Wärmereservoir auf höherer Temperatur gelieferte Wärme}}$

Die an das Wärmereservoir auf der tieferen Temperatur abgegebene Wärme figuriert nicht in dieser Definition. Sie wird als verloren betrachtet, denn man "interessiert" sich nur für die geleistete Nettoarbeit (Zähler) und für die Wärme, die man dafür (mit einem Brennstoff) erzeugen muss.

Da sich der Kreisprozess nach jedem Zyklus wiederholt, ergibt sich der Wirkungsgrad schon aus der Betrachtung von einem einzigen Zyklus:

$$\eta_{\text{Carnot}} = \frac{A_{12}^{\uparrow} + A_{23}^{\uparrow} - A_{34}^{\downarrow} - A_{41}^{\downarrow}}{Q_{12}^{\uparrow}}$$

Nach S. 99 ist $A_{12}^{\uparrow} = Q_{12}^{\uparrow}$, $A_{34}^{\downarrow} = Q_{34}^{\downarrow}$ und $A_{23}^{\uparrow} - A_{41}^{\downarrow} = 0$, sodass

$$\eta_{\text{Carnot}} = \frac{Q_{12}^{\uparrow} - Q_{34}^{\downarrow}}{Q_{12}^{\uparrow}}. \quad \text{Mit } Q_{34}^{\downarrow} = \frac{T_2}{T_1} Q_{12}^{\uparrow} \text{ wird schliesslich}$$

$$\boxed{\eta_{\text{Carnot}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}}$$

Diese Formel gilt bei reversiblen Führung aller Teilprozesse des Kreisprozesses.

$\eta < 1$, ausser im unrealisierbaren Fall $T_2 = 0$.

Wir wollen uns nun überlegen, wie sich der Wirkungsgrad ändert, wenn ein Teil des Kreisprozesses irreversibel geführt wird:

Beispiel: Die reversible, adiabatische Expansion $V_2 \rightarrow V_3$ werde durch einen irreversiblen Prozess ersetzt: Der Arbeitskolben werde blitzartig (schneller als die Molekülgeschwindigkeit) von der Position V_2 in die Position V_3 gebracht. Das Gas folgt dann nach, d.h. der Prozess entspricht dem überströmungsversuch. Es wird weder Arbeit geleistet, noch ändert sich die Temperatur T_1 des Gases (S. 62-63). Ein weiterer irreversibler Prozess folgt nun, wenn der Kontakt mit dem Wärmereservoir T_2 gemacht wird: Das Arbeitsgas wird durch irreversible Wärmeleitung von T_1 auf T_2 abgekühlt. Die Teilprozesse ①→②, ③→④ und ④→① bleiben unverändert. Der Wirkungsgrad ist dann

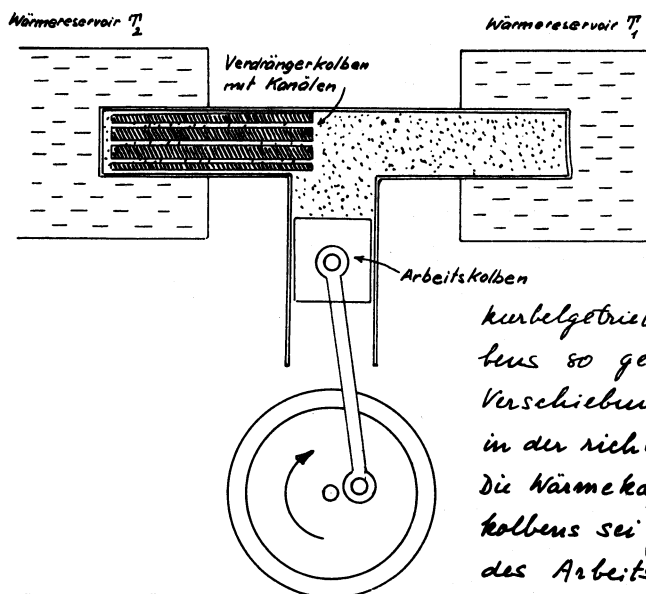
$$\eta = \frac{A_{12}^{\uparrow} + 0 - A_{34}^{\downarrow} - A_{41}^{\downarrow}}{Q_{12}^{\uparrow}} < \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Man kann sich fragen, ob diese Aussagen über den Wirkungsgrad, die an einem speziellen Modell hergeleitet wurden, von allgemeiner Bedeutung sind. Wir betrachten deshalb noch einen anderen Kreisprozess:

5.1.3. Der Stirling'sche Kreisprozess. Verallgemeinerung.

Der schottische Geistliche Robert Stirling erfand und baute um 1816 herum eine Wärmekraftmaschine, die zyklisch arbeitete mit Luft als Arbeitsmedium. Der Kreisprozess reicht vom Carnot'schen ab.

Das technisch schwierig zu lösende Problem der steuerbaren Wärmekontakte wird umgangen, indem das Arbeitsgas mit Hilfe eines Verdrängerkolbens hin- und hergeschoben, und einmal mit dem Wärmereservoir T_1 und dann mit dem Wärmereservoir T_2 in Kontakt gebracht wird. Die folgende Skizze soll nur die Grundidee illustrieren. Ein



Schnitt durch die Demonstrationsmaschine ist auf der übernächsten Seite abgebildet. Der Verdrängerkolben ist mit dem Schub-

kurbelgetriebe des Arbeitskolbens so gekoppelt, dass die Verschiebung des Arbeitsgases in der richtigen Phase erfolgt. Die Wärmekapazität des Verdrängerkolbens sei gross gegen diejenige des Arbeitsgases und seine Wärm-

leitfähigkeit sei klein, so dass das linke Ende in der Nähe der Temperatur T_1 und das rechte Ende in der Nähe der Temperatur T_2 bleibt. Das Arbeitsgas wird beim Durchströmen durch die Kolbenkanäle möglichst reversibel von der einen Temperatur auf die andere gebracht: Die Temperatur des Gases unterscheidet sich an jeder Stelle nur wenig von der Temperatur der Oberfläche, mit der es in Berührung ist.

Zur Vereinfachung der Berechnung des Wirkungsgrades nehmen wir einen Bewegungsablauf des Verdrängerkolbens an, der nicht der Realität entspricht, aber mit etwas zusätzlichem technischen Aufwand realisierbar wäre.

Phase ① → ② des Kreisprozesses: Der Verdrängerkolben ist links und die Luft ist im Kontakt mit dem Wärmereservoir höherer Temperatur, wie es der Skizze auf S 102 entspricht. Der Arbeitskolben bewegt sich ausgehend vom oberen Umkehrpunkt, der dem Gasvolumen V_1 entspricht, nach unten und liefert bei isothermer, reversibler Expansion bei der Temperatur T_1 auf das dem unteren Umkehrpunkt entsprechende Volumen V_2 die Arbeit

$$A_{12}^{\rightarrow} = R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = Q_{12}^{\rightarrow} \quad (\text{S. 64})$$

Wir stellen uns vor, dass die Maschine vorübergehend gestoppt wird, wenn der Arbeitskolben im unteren Umkehrpunkt angelangt ist.

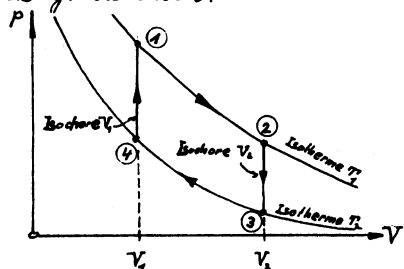
Phase ② → ③: Der Verdrängerkolben wird aus der linken Extremlage in die rechte Extremlage geschoben. Dies geht ohne Arbeitsleistung, da der Verdränger nicht abdichtet. Das Gas wird dabei auf die Temperatur T_2 abgekühlt. Wegen der grossen Wärmekapazität des Verdrängers wird dem Wärmereservoir T_2 keine Wärme zugeführt. Auch wird dem Wärmereservoir T_1 keine Wärme entzogen.

Phase ③ → ④: Der Verdränger bleibt rechts, und die Maschine läuft weiter. Das Gas wird isotherm und reversibel komprimiert von V_2 auf V_1 bei der Temperatur T_2 . Die Arbeit, die dazu aufgewendet wird, beträgt

$A_{34}^{\leftarrow} = R T_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$, und wird als Abwärme Q_{34}^{\leftarrow} an das Wärmereservoir T_2 abgegeben. Im oberen Umkehrpunkt des Arbeitskolbens wird die Maschine wieder angehalten.

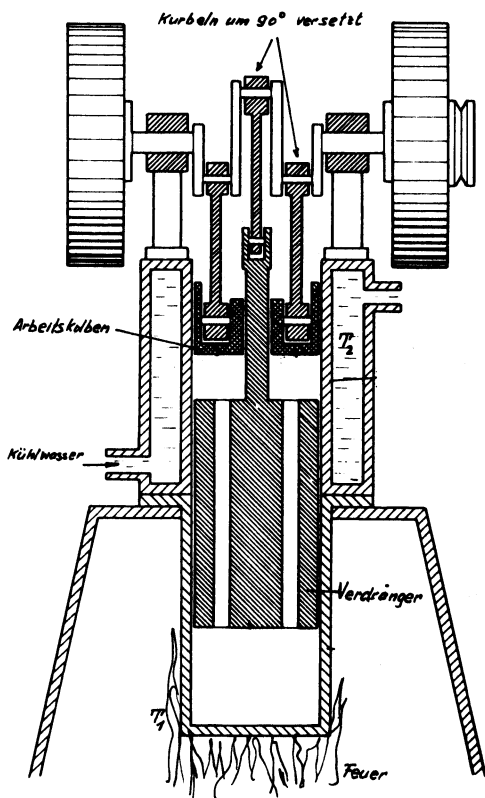
Phase ④ → ①: Der Verdrängerkolben wird aus der rechten in die linke Extremlage geschoben, wobei sich analog zur Phase ② → ③ weder an der Arbeits- noch an der Wärmebilanz etwas ändert,

und das Gas auf die Temperatur T_1 gebracht wird. Damit ist der Zyklus geschlossen.



In der pV -Ebene sieht der vereinfachte Stirling-Kreisprozess wie nebenstehend skizziert aus. Der Wirkungsgrad wird ganz analog definiert wie beim Carnot Kreisprozess (S. 100). Man erhält hier

$$\eta = \frac{A_{12} - A_{34}}{Q_{12}} = \frac{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}}{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \eta_{\text{Carnot}}$$



Bei der technischen Stirlingmaschine bewegen sich Verdrängerkolben und Arbeitskolben gleichzeitig. Die Maschine wird am besten ausgenutzt, wenn die Phasenverschiebung der Bewegung der beiden Kolben 90° beträgt, was durch eine entsprechende Versetzung der Kurbeln erreicht wird. Solange der Zyklus reversibel durchlaufen wird, erhält man für den Wirkungsgrad ebenfalls $\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$. Bei unvollkommener Reversibilität ist der Wirkungsgrad kleiner. In diesem Sinne ist die Stirlingmaschine äquivalent zur Carnot-Maschine.

Diese Erkenntnisse haben ganz allgemeine Bedeutung:

Es gibt keine zyklisch arbeitende Wärmekraftmaschine, deren Wirkungsgrad grösser ist als $\eta_{\text{Carnot}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$

Das ist eine quantitative Formulierung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik.

Man kann z.B. auch die Reussenmaschine und die Feynman'sche Rät-schirmmaschine mit gekühlter Dämpfungsrichtung durchrechnen: Das Ergebnis ist dasselbe.

Beispiel aus der Technik:

Eine Dampfturbinenanlage arbeitet nach dem Rankine-Zyklus. Wasser mit der Ausgangstemperatur T_2 wird verdampft, der Dampf wird erhitzt auf die Temperatur T_1 und expandiert über die Turbine, wobei er sich abkühlt. Darauf wird er kondensiert bei der Temperatur T_2 . Bei vollkommen reversibler Führung ist der Wirkungsgrad gleich dem Carnot'schen. Typische Temperaturen sind $T_1 = 550^\circ\text{C} = 823^\circ\text{K}$, $T_2 = 20^\circ\text{C} = 293^\circ\text{K}$ (Kondensator von einem Fluss gekühlt), sodass

$$\eta_{\text{Carnot}} = \frac{823 - 293}{823} = 0.64$$

Bei technisch realisierten Anlagen wird dieser Wirkungsgrad nicht erreicht. Die Zustandsänderungen können nicht vollkommen reversibel geführt werden. Vor allem aber haben die Verbrennungsgase, die das Kamin verlassen, eine Temperatur die über 20°C liegt. Der erreichbare Wirkungsgrad, definiert als

$$\eta = \frac{\text{abgegebene Nettoarbeit}}{\text{Verbrennungswärme}}, \text{ liegt bei ca. } 0.4$$

Grosse Dieselmotoren erreichen ca. 0.53, eine konventionelle Dampflokomotive nur etwa 0.08.

5.1.4. Wärmepumpen und Kühlmaschinen.

Wenn der Kreisprozess von Carnot oder von Stirling im p, V -Diagramm (S. 100 bzw. 104) im Uhrzeigersinn durchlaufen wird, wird mehr mechanische Arbeit vom Arbeitsmedium abgegeben als hinzugesteckt wird. Die abgegebene Nettoarbeit, die im Zähler der Definition des Wirkungsgrades steht (S. 100), ist gleich der Flö-

che, die im p, V -Diagramm von der Zyklus-Kurve umschlossen wird.

Lässt man nur reversible Prozesse zu, dann kann derselbe Zyklus auch im umgekehrten Sinne durchlaufen werden. Die Nettoarbeit ist dann aufgewendete (in das System hineingesteckte) Arbeit. Beim Durchlaufen des Zyklus wird nun die Wärmemenge Q_{34} dem Reservoir T_2 entzogen und Q_{12} wird dem Reservoir mit höherer Temperatur T_1 zugeführt, d.h. dieses wird "geheizt". Es ist dann nach S.100-104:

$$\frac{\text{an das Wärmereservoir auf höherer Temperatur abgegebene Wärme}}{\text{hineingesteckte Nettoarbeit}} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} > 1$$

Eine solche Heizvorrichtung wird "Wärmepumpe" genannt. Steht elektrische Energie zur Verfügung (welche in einem guten Elektromotor zu nahezu 100% in mechanische Arbeit umgewandelt werden kann) dann ist die Wärmepumpe vom Stromverbrauch aus betrachtet günstiger als elektrische Widerstandsheizung, obwohl diese die elektrische Energie zu 100% in Wärme umwandelt. Die Wärmepumpe steht natürlich nicht im Widerspruch mit dem ersten Hauptsatz: Dem Wärmereservoir auf der tieferen Temperatur wird Wärme entzogen. Diese Wärmemenge wurde nicht in die Bilanz eingesetzt, sondern als "gratis" betrachtet.

Beispiel: Wärmepumpenanlage

Die Amtshäuser am Walcheguai in Zürich werden durch eine Wärmepumpenanlage geheizt, wobei dem Limmatwasser Wärme entzogen wird:

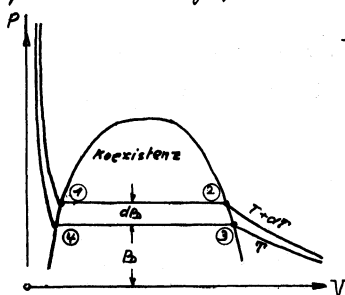
T_1 = Temperatur des Heizkörpers $50^\circ\text{C} = 323^\circ\text{K}$

T_2 = Temperatur der Limmat im Winter $10^\circ\text{C} = 283^\circ\text{K}$

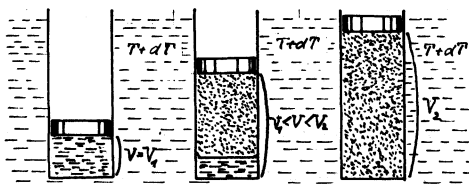
$$\frac{\text{an Heizkörper abgegebene Wärme}}{\text{in Pumpe gesteckte Arbeit}} = \frac{323}{323 - 283} = 8 \quad (\text{bei reversibler Föhrung})$$

5.1.5. Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes.

Ein reversibel geführter Kreisprozess zwischen zwei Wärmereservoirs führt ganz allgemein auf den Carnot'schen Wirkungsgrad $\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$, wenn man die abgegebene Nettoarbeit und die vom Wärmereservoir höherer Temperatur (T_1) gelieferte Wärme betrachtet. Diese Tatsache kann benutzt werden zur Berechnung thermodynamischer Grössen. Als Beispiel geben wir eine rohe Berechnung der Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes p_s . Der Dampfdruck ist



definiert als Druck im Koexistenzgebiet (vgl. S. 65-67). Betrachte die Isothermen $T_1 = T + dT$ und $T_2 = T$ eines realen Gases. Die entsprechenden Dampfdrücke sind $p_s + dp_s$ und p_s . Im Ausgangszustand ① ist nur eine Phase vorhanden: Der Zylinder ist bis zum Kolben hin auf mit der flüssigen Phase gefüllt.



Bei der isothermen Expansion ① → ②

verdampft die Flüssigkeit, wobei der Druck konstant auf dem Wert $p_s + dp_s$ bleibt. Die unter diesen Umständen vom Wärmereservoir $T + dT$ gelieferte Wärme ist die iso-

them-isobare Verdampfungswärme $Q_{12}^{\uparrow} = L_{T+dT}$, und die abgegebene Arbeit ist $A_{12}^{\uparrow} = (p_s + dp_s)(V_2 - V_1)$.

Der Prozess ② → ③ läuft insofern schwierig, als er weder adiabatisch noch isotherm ist. Die abgegebene Arbeit $\delta A_{23}^{\uparrow} \approx p_s (V_3 - V_2)$ ist infinitesimal, ebenso die (zu- oder abzuführende?) Wärmemenge δQ_{23} .

Bei der isothermen Kompression ③ → ④ kondensiert das Gas. Die Moleküle kommen einander näher. Die van der Waals'sche potentielle Energie (S. 92 94) nimmt dabei ab. Die kinetische Energie erfährt eine kleinere (oder eventuell keine Änderung, da die Temperatur auf dem Wert T konstant gehalten wird. Andererseits wird die Arbeit $A_{34}^{\uparrow} = p_s (V_3 - V_4)$ hineingesteckt. An das Wärmereservoir auf der Temperatur T wird also sicher Wärme abgegeben, Q_{34}^{\uparrow} . Diese Wärme kann als isotherme

Kondensationswärme berechnet werden. Würde man vom Zustand ② in den Zustand ③ fahren, würde das Wärmereservoir T dem Zylinder die isotherme Verdampfungswärme L_π zuführen: Kondensations- und Verdampfungswärme sind dasselbe, wenn man vom Vorzeichen absieht. Damit können wir schreiben $Q_{34}^\uparrow = L_\pi$.

Der Prozess ④ \rightarrow ① bietet dieselben Schwierigkeiten wie der Prozess ① \rightarrow ②. Es wird die infinitesimale Arbeit $\delta A_{41}^\uparrow \approx p_2 (V_1 - V_4)$ abgegeben unter gleichzeitiger Erhöhung der Temperatur von T auf $T+dT$. Eine infinitesimale Wärmemenge δQ_{41}^\uparrow muss dem System dabei zugeführt werden.

Wir fassen nun das Ganze als Wärmekraftmaschine auf, die zwischen den Wärmereservoirs $T_1 = T+dT$ und $T_2 = T$ arbeitet. Der Wirkungsgrad ist definitionsgemäss (S. 100) gegeben durch

$$\eta = \frac{A_{12}^\uparrow + \delta A_{23}^\uparrow - A_{34}^\uparrow + \delta A_{41}^\uparrow}{Q_{12}^\uparrow (+ \delta Q_{23}^\uparrow) + \delta Q_{41}^\uparrow}$$

Alle auftretenden Grössen sind positiv. Die infinitesimalen Wärmemengen im Nenner können gegenüber Q_{12}^\uparrow vernachlässigt werden. Mit $Q_{12}^\uparrow = L_{T+dT}$ wird dann, etwas umgeordnet

$$\eta = \frac{A_{12}^\uparrow - A_{34}^\uparrow + \delta A_{23}^\uparrow + \delta A_{41}^\uparrow}{L_{T+dT}}$$

Weniger offensichtlich ist, dass die infinitesimale Summe $\delta A_{23}^\uparrow + \delta A_{41}^\uparrow$ vernachlässigt werden darf gegen die ebenfalls infinitesimale Differenz $A_{12}^\uparrow - A_{34}^\uparrow = L_{T+dT} - L_\pi = \frac{dL}{dT} dT$. Die entsprechende Betrachtung sprengt den Rahmen dieser Vorlesung. Tatsächlich ist diese Näherung nicht immer zulässig. Wenn sie zulässig ist, darf man schreiben

$$\eta \approx \frac{A_{12}^\uparrow - A_{34}^\uparrow}{L_{T+dT}} = \frac{(p_2 + dp_2)(V_2 - V_1) - p_2(V_3 - V_4)}{L_{T+dT}}$$

Mit $V_2 - V_1 \approx V_3 - V_4 \approx V_{\text{Gas}} - V_{\text{flüss}}$ und $L_{T+dT} \approx L_T = L(T)$ wird dann

$$\eta \approx \frac{dp_2 (V_G - V_F)}{L(T)}$$

*) Man kann bei der Verdampfung und Kondensation statt der Temperatur auch das Volumen konstant halten (vgl. Demonstrationsexperiment S. 68/69). Man spricht dann von isochorer Verdampfungs- und Kondensationswärme.

Bei reversibler Führung des Kreisprozesses ist andererseits

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_1} = \frac{T + dT - T}{T + dT} \cong \frac{dT}{T}, \quad \text{so dass schliesslich}$$

$$\boxed{\frac{dP_0}{dT} \cong \frac{L(T)}{T(V_G - V_F)}} \quad \text{Formel von Clausius und Clapeyron}$$

Die Integration dieser Beziehung ist noch problematischer als die Herleitung.

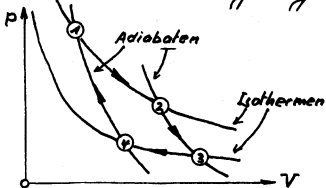
5.2. Die Entropie.

5.2.1. Die Entropie als Zustandsfunktion.

Eine Funktion der Zustandsvariablen eines thermodynamischen Systems wird als Zustandsfunktion bezeichnet, wenn sie unabhängig ist vom Weg, auf welchem der Zustand erreicht wurde. Bis dahin haben wir nur eine Zustandsfunktion kennen gelernt, die innere Energie U (vgl. S. 60, 61, 62, 80, 84).

Wir führen nun eine neue Zustandsfunktion S ein, die sog. Entropie. (Wörtlich übersetzt heisst dies "Umwandelbarkeit"; doch wird man aus dieser Bezeichnung nicht klug.) Im Gegensatz zur inneren Energie ist die Entropie zunächst ein sehr abstrakter Begriff. Aus diesem Grunde führen wir ihn auch auf eine formale abstrakte Weise ein. Die grosse Bedeutung dieses Begriffes wird erst klar, wenn man sich einige Zeit intensiv damit beschäftigt hat.

Die Analyse des Carnot'schen Kreisprozesses gibt uns einen Zugang zur neuen Zustandsfunktion (S. 100).



Betrachte die Wärmemengen, die das Arbeitsmedium reversibel mit dem Wärmereservoir austauscht während einem Zyklus:

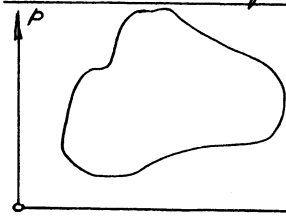
Bei der Zustandsänderung $1 \rightarrow 2$ wird

die Wärmemenge Q_{12}^{rev} dem Arbeitsmedium reversibel zugeführt. Auf dem Wegstück ②→③ wird keine Wärme ausgetauscht. Auf ③→④ wird $\delta Q_{34}^{\text{rev}}$ reversibel vom Arbeitsmedium abgegeben. (Man kann auch schreiben: $-Q_{34}^{\text{rev}}$ wird zugeführt). Auf ④→① findet wiederum kein Wärmeaustausch statt. Für einen Umlauf um das Viereck gilt nach S. 100

$$\frac{Q_{12}^{\text{rev}}}{T_1} + \frac{Q_{34}^{\text{rev}}}{T_2} = 0$$

Es ist naheliegend, diese Beziehung zu verallgemeinern auf einen beliebigen

reversiblen Kreisprozess.



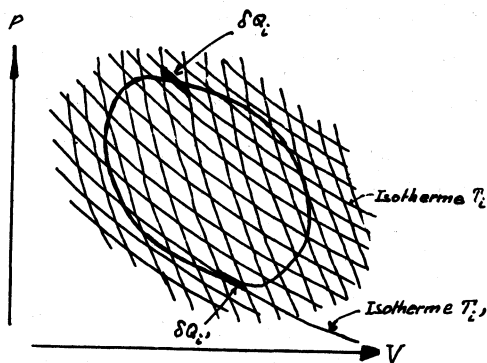
Wir denken uns diesen approximiert durch unendlich viele Isothermen- und Adiabaten-elemente. (Das dürfen wir tun; denn wir wollen nicht die Länge der Kurve wissen.)

Statt nur zwei Summanden, hat man dann unendlich viele, d.h. ein Integral:

$\oint \frac{\delta Q^{\text{rev}}}{T}$. Die Meinung ist dabei, dass auf jedem Isothermen-element die Wärme δQ^{rev} reversibel ausgetauscht werde mit dem Wärmereservoir. Man kann sich z.B. vorstellen, dass das betrachtete thermodynamische System (bei der Carnot Maschine das Arbeitsgas) bei jedem infinitesimalen, isothermen Wärmeaustausch mit einem Wärmereservoir in Kontakt gebracht werde, dessen Temperatur nur unendlich wenig von derjenigen des Systems abweicht. Die Verallgemeinerung der obigen Beziehung ist offenbar

$$\boxed{\oint \frac{\delta Q_{\text{rev}}^{\text{rev}}}{T} = 0}$$

dass dies richtig sein muss, ergibt sich aus der nächsten Skizze: Die Isothermen-elemente können immer paarweise zusammengefasst werden, so dass für jedes Paar gilt:



$$\frac{\delta Q_i}{T_i} + \frac{\delta Q_j}{T_j} = 0$$

Das Umlaufintegral setzt sich aus unendlich vielen solchen Paaren zusammen und muss damit verschwinden. Die Integralbeziehung gilt nicht nur für Gase,

sondern für beliebige Medien, die ganz andere Zustandsvariablen haben können als p und V (vgl. S. 76-78)

Ein einfaches Korollar der Integralbeziehung ist folgender Satz:

$$\int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T} \text{ ist unabhängig vom Weg}$$

z.B. auf dem einen, noch auf dem andern Weg irreversible Prozesse auftreten dürfen; denn sonst gilt die Beziehung nicht, von der wir ausgegangen sind (vgl. auch S. 99). Es darf z.B. nirgends ein Überströmungsprozess (s. S. 3) vorkommen.

Beweis des Korollars:

$$\oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_{\text{Weg 1}}^B \frac{\delta Q_{rev}}{T} + \int_{\text{Weg 2}}^A \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0 \quad , \quad \text{also}$$

$$\int_{\text{Weg 1}}^B \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_{\text{Weg 2}}^B \frac{\delta Q_{rev}}{T} = S_B - S_A \quad \text{unabhängig vom Weg.}$$

Wir denken uns nun den Punkt A als festen Ausgangspunkt und schreiben:

$$S_B = S_A + \int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad . \quad \text{Da wir hier } S_A \text{ als Konstante be-}$$

betrachten, hängt S_B nur noch von den Zustandsvariablen ab, die den Zustand B charakterisieren. S_B ist also eine Zustandsfunktion. Im folgenden betrachten wir den Zustand B als veränderlich und lassen den Index B weg. Die neue Zustandsfunktion S wird Entropie genannt. Ihr totales Differential ist also gegeben durch

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

Mathematisch wird dies gelegentlich wie folgt ausgedrückt:

Bei einem reversiblen Prozess ist die absolute Temperatur der integrierende Nenner zur zugeführten Wärmemenge.

Einfache Beispiele für die Zustandsfunktion S .

① Die Entropie des idealen Gases

Als unabhängige Variable wählen wir V und T . Die Gasmenge sei 1 Mol. Nach dem 1. Hauptsatz gilt

$$\delta Q^f = dU - \delta A^f, \text{ wobei } \delta A^f = -p dV \text{ und, wegen } U = U(T), dU = C_V dT \text{ (S. 80).}$$

Wir betrachten einen reversiblen Prozess, bei dem die Wärmemenge δQ_{rev} zugeführt oder abgegeben wird. Einfache Beispiele sind:

- Isotherme reversible Expansion oder Kompression (S. 63)
- Reversible Erwärmung oder Abkühlung: Das System wird sukzessive mit Wärmereservoirs in Kontakt gebracht, deren Temperatur nur unendlich wenig von der Temperatur des Systems abweicht. Endliche Temperaturänderungen lassen sich so reversibel erreichen. (Der ideale Stirling-Zyklus enthält solche Prozesse. Es sind die isochoren Temperaturänderungen. (S. 102-104).

Beim idealen Gas gilt nach oben für 1 Mol

$$\delta Q_{\text{rev}}^f = C_V dT + p dV, \text{ und mit } pV = RT$$

$$\delta Q_{\text{rev}}^f = C_V dT + RT \frac{dV}{V}, \text{ womit}$$

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$$

Wir machen nun die Annahme, dass die Molwärme C_v nicht von der Temperatur abhängig sei im Intervall zwischen der festen Temperatur T_0 und der variabel gedachten Temperatur T . (Diese Annahme ist sehr restriktiv nach S.80-82). Die Integration vom Ausgangszustand T_0, V_0 zum Endzustand T, V gibt dann

$$S - S_0 = C_v \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0} \quad \text{für ein Mol.}$$

② Die Entropie des van der Waals'schen Gases in der Gasphase

Wir gehen aus von der van der Waals'schen Zustandsgleichung:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT \quad \text{für 1 Mol} \quad (\text{S.70})$$

Bei einer Volumenänderung dV ist die im Sinne des ersten Hauptsatzes zugeführte Arbeit $\delta A_{\text{Zu}} = -p dV$, denn p ist der Druck auf den Kolben. Der Binnendruck $\frac{a}{V^2}$ leistet eine Arbeit vom Betrag $\frac{a}{V^2} dV$. Diese Arbeit ist Teil der Änderung der inneren Energie, und zwar die Änderung der potentiellen Energie. Da sich die Moleküle anziehen bei den Abständen, die sie in der Gasphase haben, bewirkt eine Vergrößerung des Volumens eine Erhöhung der potentiellen Energie.

Andererseits hat eine Temperaturänderung dT bei konstantem Volumen gemäss der Definition der Molwärme C_v (S.80) eine Änderung $C_v dT$ der inneren Energie zur Folge, und zwar handelt es sich um kinetische Energie, denn der mittlere Molekülabstand ändert sich nicht. Eine Temperaturänderung dT kombiniert mit einer Volumenänderung dV führt also auf eine Änderung der inneren Energie, die gegeben ist durch

$$dU = C_v dT + \frac{a}{V^2} dV, \quad (\text{vgl. S.84}).$$

Nach dem ersten Hauptsatz ist dann

$$\delta Q^* = C_v dT + \frac{a}{V^2} dV + p dV = C_v dT + \left(p + \frac{a}{V^2}\right) dV$$

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

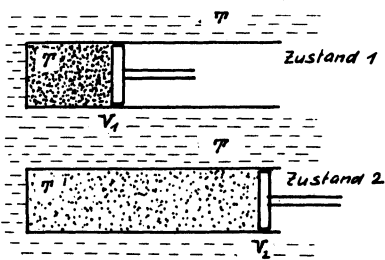
$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V-b}$$

Bei temperaturunabhängigem C_v ergibt die Integration vom Ausgangszustand T_0, V_0 zum Endzustand T, V

$$S - S_0 = C_v \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V-b}{V_0-b} \quad \text{für 1 Mol Gasphase}$$

5.2.2. Änderungen der Entropie

A. Isotherme, reversible Expansion des idealen Gases.

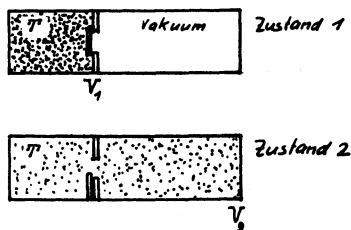


Wir betrachten T und V als unabhängige Variable (eines Mols). Der Zustand 1 sei charakterisiert durch T, V_1 und der Zustand 2 durch T, V_2 . Bei isothermer, reversibler Expansion bei der Temperatur T vom Volumen V_1 auf das

Volumen V_2 wird dem Gas aus dem Wärmereservoir T die Wärmemenge $Q_{rev}^{\uparrow} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$ zugeführt (vgl. S. 64). Die Entropiezunahme ist

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}^{\uparrow}}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta Q_{rev}^{\uparrow} = \frac{1}{T} Q_{rev}^{\uparrow} = R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

B. Irreversible Zustandsänderung beim Überströmungsversuch.



Ein Mol des idealen Gases sei im selben Ausgangszustand T, V_1 wie oben. Wir denken uns das System zunächst wärmeisoliert. Wenn der Schieber geöffnet wird, findet ein irreversibler Vorgang statt, das Überströmen (S. 3). Da die Energie

des idealen Gases nur von der Temperatur abhängt, ändert sich die Temperatur nach dem ersten Hauptsatz nicht (S. 63). $Q_{irr}^{\uparrow} = 0$, wegen der Wärmeisolation. (Wenn man das System in ein Wärmebad der Temperatur T eintaucht, findet das Überströmen unter denselben Bedingungen statt. Die Temperatur bleibt T , und nach

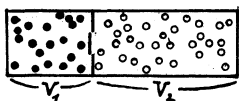
dem ersten Hauptsatz findet kein Wärmeübergang statt: $\dot{Q}_{\text{inew}} = 0$.)

Otrowohl $\dot{Q} = 0$ (und $\delta \dot{Q} = 0$ in jedem Augenblick) ändert sich die Entropie des Gases beim Überströmversuch. Die Definition $dS = \frac{\delta \dot{Q}}{T}$ setzt einen reversiblen Prozess voraus (S. 110), wir haben aber einen irreversiblen Prozess vor uns. Die Entropiedifferenz zwischen dem Zustand 1 (T, V_1) und dem Zustand 2 (T, V_2) ergibt sich aus der Tatsache, dass die Entropie eine Zustandsfunktion ist. $S_2 - S_1$ hängt nicht ab vom Weg, der vom Zustand 1 in den Zustand 2 führt, sondern nur von den beiden Zuständen. Diese sind dieselben wie im Beispiel A, d.h. die Entropiedifferenz ist dieselbe:

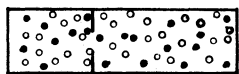
$$S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

Ganz allgemein nimmt die Entropie bei irreversiblen Prozessen zu. Um die Entropie des Gases wieder zu vermindern, muss Arbeit hineingesteckt werden. Eine isotherme Kompression würde es wieder in den Ausgangszustand bringen.

C. Mischung zweier idealer Gase.



Zustand α



Zustand β

Das skizzierte Gefäß besteht aus zwei Teilen mit den Volumina V_1 und V_2 . Im linken Teil befinden sich n_A Mole des Gases A und auf der rechten Seite n_B Mole des Gases B, beide auf der Temperatur T .

Wenn der Schieber geöffnet wird, mischen sich die Gase durch Diffusion. Dies ist ein irreversibler Prozess (vgl. S. 3). Die Entropiezunahme ist leicht zu berechnen: Im Grunde genommen finden zwei Überströmungen gleichzeitig statt. Wegen den vielen Zusammenstößen verläuft dieser Prozess viel langsamer als die Überströmung ins Vakuum. Sonst sind die Gase als völlig unabhängig zu betrachten. Es findet keine chemische Reaktion, sondern nur eine Durchmischung statt. Nach genügend langer Zeit ist die Mischung homogen, d.h. beide Gase erfüllen homogen das Volumen $V_1 + V_2$. Die Entropie des Gases A vergrößert sich um $\Delta S_A = n_A R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} = R \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_1} \right)^{n_A}$

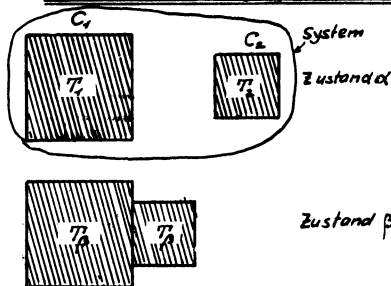
und entsprechend die Entropie des Gases B um $\Delta S_B = R \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_1} \right)^{n_B}$

Die totale Entropieänderung des Systems ist also

$$S_\beta - S_\alpha = \Delta S_A + \Delta S_B = R \ln \left\{ \frac{(V_1 + V_2)^{(n_A + n_B)}}{V_1^{n_A} V_2^{n_B}} \right\} > 0 \quad \text{Misch-Entropie}$$

Die Übertragung dieses Ergebnisses auf zwei van der Waals'sche Gase ist nicht ganz trivial; denn die Unabhängigkeit der Gase geht verloren, weil nicht nur die van der Waals Kräfte A-A und B-B, sondern auch die van der Waals Kräfte A-B ins Spiel kommen. Im Grunde genommen ist dies bereits eine "chemische Reaktion".

D. Wärmeübertragung durch Wärmeleitung.



Betrachte zwei Körper 1 und 2 mit den Wärmekapazitäten C_1 und C_2 ^{*)}. Im Ausgangszustand α sind die Körper getrennt und auf der Temperatur T_1 bzw. T_2 . Sei $T_1 > T_2$. Dann werden sie in thermischen Kontakt gebracht. Durch Wärmeleitung fließt Wärme vom Körper

1 zum Körper 2. Dies ist ein irreversibler Prozess. Nach einiger Zeit (streng genommen dauert es unendlich lang) haben beide Körper dieselbe Temperatur T_β . Die Änderung der Entropie des Systems der beiden Körper lässt sich leicht berechnen, wenn man annimmt, dass die Wärmekapazitäten nicht von der Temperatur abhängen. Die Endtemperatur T_β ergibt sich daraus, dass die vom Körper 1 abgegebene Wärmemenge $Q_1' = C_1 (T_1 - T_\beta)$ gleich der dem zweiten Körper zugeführten Wärmemenge $Q_2' = C_2 (T_\beta - T_2)$ ist:

$$T_\beta = \frac{C_1 T_1 + C_2 T_2}{C_1 + C_2}$$

Um die Entropieänderung des Systems nach der Definition

$$S_\beta - S_\alpha = \int_\alpha^\beta \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

zu berechnen, muss man einen reversiblen Weg

*) Ein Körper hat bei der Temperatur T die Wärmekapazität C , wenn die Wärmemenge, die man zuführen muss, um die Temperatur um dT zu erhöhen, gegeben ist durch $\delta Q' = C dT$

betrachten, auf dem das System vom Zustand α in den Zustand β übergeführt werden kann: der Körper 1 wird mit einem Wärmereservoir in Kontakt gebracht, dessen Temperatur langsam und kontinuierlich von T_1 auf T_β abgesenkt wird. Die Entropieänderung dieses Körpers ist

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_\beta} \frac{C_1 dT}{T} = C_1 \ln \frac{T_\beta}{T_1}.$$

Analog erhält man für den Körper 2

$$\Delta S_2 = \int_{T_2}^{T_\beta} \frac{C_2 dT}{T} = C_2 \ln \frac{T_\beta}{T_2}.$$

Wegen $T_2 < T_\beta < T_1$ ist $\Delta S_1 < 0$ und $\Delta S_2 > 0$. In jedem Fall ist aber $|\Delta S_1| < |\Delta S_2|$, denn die dem Körper entzogenen bzw. zugeführten Wärmemengen sind betragsmäßig gleich, und der Entzug findet bei höheren Temperaturen statt als die Zufuhr. Die Entropieänderung des Systems der beiden Körper ist unter allen Umständen positiv. Im Spezialfall der temperaturunabhängigen Wärmekapazitäten beträgt sie

$$S_\beta - S_\alpha = C_1 \ln \frac{T_\beta}{T_1} + C_2 \ln \frac{T_\beta}{T_2}$$

E. Teilweise reversible Kreisprozesse.

Bei einem vollständig reversiblen Kreisprozess gilt nach S. 110 für das Arbeitsmedium $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$. δQ ist positiv bei Wärmezufuhr von aussen*) und negativ bei Wärmeabgabe nach aussen*.)

Frage: In welcher Richtung ändert sich dieses Umlaufintegral, wenn der Kreisprozess irreversible Teilprozesse enthält?

Wir betrachten als Beispiel den Carnot'schen Kreisprozess (S. 98-100). Wenn man die reversible, isotherme Expansion $① \rightarrow ②$ durch irreversible Überströmung vom Volumen V_1 auf das Volumen V_2 ersetzt, dann wird dem Arbeitsmedium überhaupt keine Wärme zugeführt (vgl. S. 114/115). Es ist dann $Q_{12}^* = 0$ statt $RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$. Am Rest des Kreisprozesses braucht nichts geändert zu werden; er kann auf dem reversiblen Weg $② \rightarrow ③ \rightarrow ④ \rightarrow ①$ zu Ende ge-

*) Die Wärmereservoirs gehören nicht zum System. Bei der Carnot Maschine ist das Arbeitsmedium "das System."

führt werden. Für den ganzen Kreisprozess gilt also $\oint \frac{\delta Q'}{T} < 0$.

Andererseits könnte man zum Beispiel die reversible, adiabatische Expansion ② → ③ ersetzen durch irreversibles Überströmen. Das Arbeitsgas bleibt dann zunächst auf der Temperatur T_1 , und wenn der Wärmekontakt mit dem Wärmereservoir T_2 ($< T_1$) gemacht wird, gibt es Wärme an dieses ab. Wir haben also zusätzliche Wärme, die vom Arbeitsmedium abgegeben wird. Auch hier gilt für den ganzen Kreisprozess $\oint \frac{\delta Q'}{T} < 0$.

Ganz allgemein gilt für einen beliebigen Kreisprozess

$$\oint \frac{\delta Q'}{T} \leq 0$$

dies ist eine weitere quantitative Formulierung des zweiten Hauptsatzes. Das Gleichheitszeichen gilt bei einem vollkommen reversiblen Kreisprozess. (Vgl. auch S. 104/105).

E. Reversible adiabatische Prozesse.

Nach der Definition der Adiabaticität ist $\delta Q = 0$. Wenn der Prozess reversibel ist, ist $\delta Q_{rev} = 0$, also $dS = 0$: Bei reversiblen adiabatischen Prozessen ist die Entropie konstant.

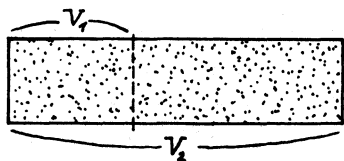
Beispiel : Bei der reversiblen adiabatischen Volumenänderung eines Gases bleibt die Entropie konstant.

Gegenbeispiel : Der Überströmungsversuch entspricht einem irreversiblen Prozess. Auch wenn er ohne Wärmekontakt, d.h. adiabatisch durchgeführt wird, nimmt die Entropie zu.

5.2.3. Entropie und Wahrscheinlichkeit.

Die Zunahme der Entropie beim Überströmungsversuch (S. 114) lässt vermuten, dass ein Zusammenhang bestehen könnte zwischen der Wahrscheinlichkeit eines Zustandes und seiner Entropie. Folgende oberflächliche Betrachtung gibt uns eine Ahnung, wie dieser Zusammen-

vielleicht aussehen könnte. Wir beschreiben den Zustand 2 eines Mols von Molekülen ganz unvollständig dadurch, indem wir sagen, dass das Gas das gegebene Volumen V_2 erfülle. Die Wahrscheinlichkeit, dass



alle N_0 Moleküle gleichzeitig im Volumen V_2 auszutreffen sind, ist dann die Gewissheit, und wir schreiben $w(2) = 1$. Als Zustand 1 betrachten wir die Situation, in der alle Moleküle zufällig gleichzeitig im Teilvolumen V_1 auszutreffen sind. Nach S. 10 ist die entsprechende Wahrscheinlichkeit $w(1) = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{N_0}$. Damit kann man schreiben

$$\ln w(2) - \ln w(1) = \ln 1 - N_0 \ln \frac{V_1}{V_2} = N_0 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Nach den phänomenologischen Betrachtungen auf S. 114 ist

$$S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1} = N_0 k \ln \frac{V_2}{V_1}$$

durch Vergleich der beiden Zeilen folgt

$$S_2 - S_1 = k \ln w(2) - k \ln w(1)$$

die Versuchung ist nun allzu gross, intuitiv folgendes hinzuschreiben:

$$S = k \ln w,$$

umso eher, als eine gleich lautende Beziehung auf dem Grabstein Boltzmann's im Wiener Zentralfriedhof eingemeisselt ist. Wenn aber w die oben definierte Wahrscheinlichkeit ist, kann diese Beziehung nicht stimmen; denn die Entropie hängt nicht nur vom Volumen, sondern auch von der Temperatur ab (S. 113).

Man muss das System vollständiger beschreiben: Die Boltzmann-Wahrscheinlichkeit W ist nicht identisch mit unserem w . Seine Statistik schliesst auch den Bewegungszustand der Moleküle ein. Wir müssen hier auf die Vorlesung "Theorie der Wärme" im Zyklus der Theoretischen Physik verweisen:

$$S = k \ln W$$

Boltzmann'sche Beziehung.

Was man leicht einsehen kann, ist, dass die Beziehung zwischen Entropie und Wahrscheinlichkeit eine logarithmische sein muss: Betrachte zwei voneinander unabhängige Systeme A und B.

	System A	System B
Zustand	a	b
Entropie	S_A	S_B
Wahrscheinlichkeit	System A im Zustand a anzutreffen W_a	System B im Zustand b anzutreffen W_b

Nach der phänomenologischen Definition des Differentials der Entropie $dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$ muss die Entropie S des Gesamtsystems $A+B$ gleich der Summe der Entropien der unabhängigen Teilsysteme sein: $S = S_A + S_B$.

Gesucht ist nun eine Beziehung $S = f(W)$. Sie soll universell sein, d.h. die funktionelle Beziehung f soll nicht vom System abhängen. Es muss gelten

$$S_A = f(W_a) \quad \text{und} \quad S_B = f(W_b)$$

Wenn A im Zustand a und gleichzeitig B im Zustand b ist, dann ist die Entropie des Gesamtsystems $S = S_A + S_B$. Die Wahrscheinlichkeit dieses Zustandes des Gesamtsystems ist nach der sowohl-als-auch Regel (S. 10) gegeben durch $W = W_a W_b$. Damit haben wir die Beziehungen

$$\left. \begin{aligned} S &= f(W_a) + f(W_b) \\ S &= f(W) = f(W_a W_b) \end{aligned} \right\} \quad \begin{aligned} &\text{dies ist nur möglich, wenn} \\ &f(W) = \text{const.} \ln W \end{aligned}$$

Entropie und Unordnung.

Beim Überströmungsexperiment (S. 114) kann man den Ausgangszustand als "geordneten Zustand" bezeichnen, in dem Sinne, dass alle Moleküle im Volumen V_1 "versorgt" sind. Im Endzustand hingegen sind die Moleküle über das grössere Volumen V_2 "ver-

streut" was als "Unordnung" interpretiert werden kann. Noch klarer ist die Situation bei der Mischung (S. 115). Im Ausgangszustand sind die Moleküle sortiert, im Endzustand durcheinander. Entropiezunahme heisst abnehmende Ordnung.

Irreversible Prozesse laufen von selber ab, d.h. ohne Eingriffe von aussen, ausgehend von einem Zustand, der unwahrscheinlich ist (vgl. S. 6-8). Weder Wärme, noch Arbeit, noch Materie muss zu- oder abgeführt werden, d.h. das System kann abgeschlossen sein:

In einem abgeschlossenen System kann die Entropie nur zunehmen: $\Delta S > 0$.

Mit $S = k \ln W$ folgt:

Ein abgeschlossenes System strebt seinem wahrscheinlichsten Zustand zu.

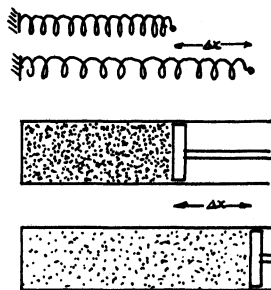
Beide Sätze können als Formulierungen des zweiten Hauptsatzes aufgefasst werden.

6. Zum Formalismus der Thermodynamik

6.1. Die Helmholtz'sche freie Energie Φ

6.1.1. Die Definition der Helmholtz'schen freien Energie

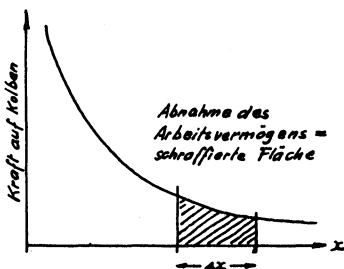
Der Unterschied zwischen der zusammengedrückten Feder und dem komprimierten Gas.



Betrachte als System eine ideale Feder mit der temperaturunabhängigen Federkonstanten f . Wenn sie um Δx zusammengedrückt ist, hat sie ein Arbeitsvermögen, eine potentielle Energie, $\frac{1}{2} f (\Delta x)^2$. Diese Energie steckt in der Feder und kann als innere Energie derselben betrachtet werden. Die Arbeit, die die Feder beim Expandieren abgibt, ist gleich der Abnahme

ihren inneren Energie: $\delta A^\uparrow = -dU$

Nach dem ersten Hauptsatz gilt für ein beliebiges Gas dasselbe, wenn die Expansion adiabatisch reversibel verläuft. Ganz anders steht es indessen bei der isothermen reversiblen Expansion: Beim idealen Gas ändert sich die innere Energie überhaupt nicht, und beim van der Waals'schen Gas nimmt sie sogar zu (vgl. S. 84)! Trotzdem nimmt aber das Arbeitsvermögen ab, (bei einem Mol des idealen Gases, z.B., um $RT \ln \frac{V_2}{V_1}$).



Es gibt aber eine Zustandsfunktion mit der Dimension der Energie, welche bei einem isothermen reversiblen Prozess sich ändert nach Massgabe der geleisteten Arbeit: Die Helmholtz'sche freie Energie Φ :

Definition

$$\Phi = U - TS$$

dass Φ eine Zustandsfunktion ist, folgt unmittelbar daraus, dass U und S Zustandsfunktionen sind, und T hier als Zustandsvariable betrachtet wird. Der Zusammenhang zwischen der Änderung der freien Energie und der geleisteten Arbeit kann auf folgende Weise gefunden werden: Betrachte einen reversiblen, aber nicht unbedingt isothermen Prozess. Es ist

$$d\Phi = dU - TdS - SdT, \text{ wobei } dS = \frac{\delta Q_{rev}^\uparrow}{T}, \text{ sodass}$$

$$d\Phi = dU - \delta Q_{rev}^\uparrow - SdT.$$

Nach dem ersten Hauptsatz ist $dU - \delta Q_{rev}^\uparrow = \delta A^\uparrow$, womit

$$d\Phi = \delta A^\uparrow - SdT \quad \text{für reversible Prozesse.}$$

Im Spezialfall des isothermen Prozesses ist $dT = 0$, sodass

$$d\Phi = \delta A^\uparrow \quad \text{und} \quad -d\Phi = \delta A^\downarrow$$

Die von einem System bei einem isothermen, reversiblen Prozess abgegebene Arbeit ist gleich der Abnahme der Helmholtz'schen freien Energie des Systems.

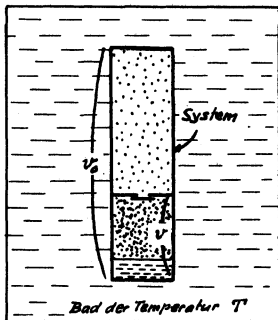
Als einfachstes Beispiel diene die isotherme, reversible Expansion eines Moles des idealen Gases bei der Temperatur T vom Volumen V_1 auf das Volumen V_2 . Da die innere Energie sich nicht ändert, ist

$$\phi_2 - \phi_1 = T(S_2 - S_1) \text{ , wobei nach S. 114 } S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1} \text{ , sodass}$$

$$\phi_2 - \phi_1 = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = A_{12}^{\rightarrow}$$

6.1.2. Ein Minimum-Prinzip.

Betrachte ein thermodynamisches System, das keine Arbeit abgeben kann und dem keine Arbeit zugeführt werden kann. Pom Axer les ides denken wir zunächst an mechanische Arbeit und stellen uns vor, dass das Sy-



stem in ein starres Gefäß vom Volumen v_0 eingeschlossen sei. Wir lassen aber zu, dass innerhalb des Systems Veränderungen stattfinden können. Wir stellen uns zum Beispiel vor, dass durch eine Trennwand, in die ein Schieber eingebaut ist, ein Teilvolumen v abgetrennt ist, und dass sich in diesem Teilvolumen ein van der Waals'sches Gas befindet. Kon-

zeptionell kommt es nicht darauf an, ob es sich im Koexistenzgebiet von fester und flüssiger Phase befindet oder nicht. Im Rest des Volumens v_0 herrsche (bei geschlossenem Schieber) ein anderer Druck. In der Skizze ist er offensichtlich kleiner, da die flüssige Phase nicht vorkommt. Auch dies ist konzeptionell unwichtig. Die beschriebene Einrichtung ist unser System. Dieses sei eingetaucht in ein Bad der Temperatur T , dessen Wärmekapazität so gross sei, dass seine Temperatur sich nicht ändert, auch wenn ihm das System bei eventuellen inneren Veränderungen endliche Wärmemengen zuführt oder entzieht. Das Gebilde Bad + System nennen wir Super-system. Es sei vom Rest der Welt abgeschlossen: weder Wärme, noch Arbeit, noch Materie wird ihm zugeführt oder entzogen.

Nun wird der Schieber geöffnet. Im System finden dann

irreversible Prozesse statt. Da es ein Teil des Supersystems ist, können wir sagen, dass im Supersystem irreversible Prozesse stattfinden. Da das Supersystem voraussetzungsgemäss von der Welt abgeschlossen ist, kann seine Entropie nur zunehmen*).

$$\Delta S(\text{Supersystem}) > 0 \quad (\text{vgl. S. 121})$$

Mit $S(\text{Supersystem}) = S(\text{System}) + S(\text{Bad})$ haben wir also

$$\Delta S(\text{System}) + \Delta S(\text{Bad}) > 0$$

Da Entropie des Bades kaum sich einzig und allein dadurch ändern, dass ihm vom System Wärme zugeführt oder entzogen wird. Wir stellen uns vor, dass die Veränderungen im System so langsam ablaufen, dass im Bad nur unendlich kleine Temperaturdifferenzen auftreten. Die Zustandsänderung des Bades kann dann als reversibel betrachtet werden:

$$dS(\text{Bad}) = \frac{\delta Q^{\text{f}}(\text{Bad})}{T}$$

Da sich die Temperatur voraussetzungsgemäss nicht ändert, gilt auch

$$\Delta S(\text{Bad}) = \frac{\Delta Q^{\text{f}}(\text{Bad})}{T}$$

Die innere Energie U des Systems kann sich einzig und allein dadurch ändern, dass es Wärme an das Bad abgibt oder Wärme vom Bad aufnimmt; denn Arbeit wird wegen dem konstanten Volumen v_0 nicht geleistet. Damit gilt

$$\Delta Q^{\text{f}}(\text{Bad}) = -\Delta U(\text{System}), \text{ also } \Delta S(\text{Bad}) = -\frac{\Delta U(\text{System})}{T}$$

Für die Entropieänderung des Supersystems kann man nun schreiben

$$\Delta S(\text{System}) - \frac{\Delta U(\text{System})}{T} > 0, \text{ und etwas umgeformt}$$

$$\Delta U(\text{System}) - T \Delta S(\text{System}) < 0$$

Da die Temperatur konstant ist, darf man auch setzen

$$\Delta \left(U - TS \right)_{\text{System}} < 0$$

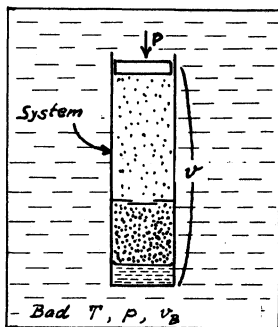
Mit $\Phi = U - TS$ kann man dann sagen:

*) Vom System dürfen wir dies nicht behaupten; denn es ist nicht abgeschlossen, sondern in thermischen Kontakt mit dem Bad.

Wenn ein System in Kontakt ist mit einem Wärmereservoir der Temperatur T und am System keine Arbeit geleistet wird, dann stellen sich die inneren Parameter so ein, dass die Helmholtz'sche freie Energie $\Phi = U - TS$ minimal wird.

Ähnlich, wie ein Körper in einem Potentialfeld zu Stellen tieferen Potentials hingezogen wird, wird ein thermodynamisches System zu einem Zustand tieferer Helmholtz'scher freier Energie "hingezogen". Man nennt deshalb die Zustandsfunktion Φ auch Helmholtz-Potential. Wenn das System den Zustand tiefster freier Energie erreicht hat, dann ist es im thermodynamischen Gleichgewicht. *)

6.2. Die Gibbs'sche freie Energie G *)



Supersystem
Potential genannt.

Bei manchen Prozessen ist nicht nur die Temperatur, sondern auch der Druck konstant. (Man denke z.B. an einen Zylinder, der mit einem beweglichen, an die Atmosphäre grenzenden Kolben abgeschlossen ist.) Wir werden sehen, dass auch unter diesen Umständen ein Minimum-Prinzip gilt. Dabei werden wir auf eine neue Zustandsfunktion geführt, die Gibbs'sche freie Energie, auch Gibbs'sches

Die auf S. 123 skizzierte Situation wird wie folgt modifiziert: Das System soll sein Volumen ändern können, wobei der Druck immer gleich dem Druck p des Bades sein soll. Wenn der Schieber geöffnet wird, kommt nur ein einriger Druck p vor. (Die Gravita-

*) Die hier gebotene Behandlungsweise stammt aus dem Buch von F.M.H. Villars und G.B. Benedek: "Physics, with Illustrative Examples from Medicine and Biology", Vol. 2.

tion lassen wir aus dem Spiel.) Das Bad habe ein konstantes Volumen v_B , das so gross ist, dass eine endliche Volumenänderung des Systems den Druck nicht zu ändern vermag. Das Supersystem ist thermisch isoliert vom Rest der Welt, und da sein Volumen konstant ist, kann ihm Arbeit weder zu- noch abgeführt werden. Damit kann es als abgeschlossen gelten, und seine Entropie kann nur zunehmen:

$$\Delta S(\text{Supersystem}) = \Delta S(\text{System}) + \Delta S(\text{Bad}) > 0$$

Nur auf S. 124 ist

$$\Delta S(\text{Bad}) = \frac{\Delta Q^t(\text{Bad})}{T}, \text{ wobei } \Delta Q^t(\text{Bad}) = \Delta Q^t(\text{System}) = -\Delta Q^t(\text{System})$$

Die Anwendung des ersten Hauptsatzes auf das System ergibt

$$\Delta U(\text{System}) = \Delta Q^t(\text{System}) + \Delta A^t(\text{System}) = -\Delta Q^t(\text{Bad}) + \Delta A^t(\text{System})$$

Sei v das Volumen des Systems. Es ist dann $\delta A^t(\text{System}) = -p dv$, und, da $p = \text{const}$ nach Voraussetzung

$$\Delta A^t(\text{System}) = -p \Delta v, \text{ sodass}$$

$$\Delta S(\text{Bad}) = -\frac{1}{T} (\Delta U(\text{System}) + p \Delta v), \text{ und}$$

$$\Delta S(\text{Supersystem}) = \Delta S(\text{System}) - \frac{1}{T} (\Delta U(\text{System}) + p \Delta v) > 0, \text{ also}$$

$$\Delta U(\text{System}) - T \Delta S(\text{System}) + p \Delta v < 0, \text{ und wegen } p = \text{const}, T = \text{const}$$

$$\Delta (U(\text{System}) - T S(\text{System}) + p v) < 0.$$

Die Gibbs'sche freie Energie ist definiert als

$$G = U - TS + p v, \text{ d.h. } \Delta G < 0$$

Wenn ein System in Kontakt ist mit einem Wärmereservoir der Temperatur T und der Druck im System auf dem konstanten Wert p gehalten wird, dann stellen sich die inneren Parameter und das Volumen v so ein, dass die Gibbs'sche freie Energie $G = U - TS + p v$ minimal wird.

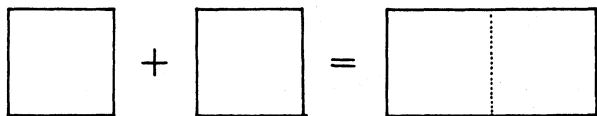
Im Beispiel des van der Waals'schen oder eines realen Gases im Koexistenzgebiet gibt es nur einen einzigen inneren Parameter, nämlich das Ver-

Verhältnis des Flüssigkeitsvolumens zum Gasvolumen oder, was äquivalent ist, das Verhältnis der Gasdichte zur Flüssigkeitsdichte. Damit erkennt man auch, dass die Anwendung der Minimum-Prinzipien sich nur bei zusammengesetzten Systemen lohnt. Bei einfachen, homogenen Systemen kommt man mit der Zustandsgleichung direkt zum Ziel; denn innere Parameter bieten gar nichts auf.

Trotzdem spielen die thermodynamischen Potentiale (die Helmholtz'sche und die Gibbs'sche freie Energie) auch bei der Betrachtung homogener Systeme eine grosse Rolle, wie in den folgenden Abschnitten gezeigt wird.

6.3. Extensive und intensive Variablen.

Unter extensiven Variablen versteht man Variable, die proportional sind zur "Grösse" des Systems. Dies soll folgendes heissen: Wenn



man zwei gleiche Systeme im gleichen Zustand zusammenfügen zu einem neuen System,

dann sind die extensiven Variablen des neuen Systems doppelt so gross wie die entsprechenden extensiven Variablen der einzelnen Systeme.

Beispiele von extensiven Variablen

- das Volumen V eines Gases; die Länge l eines Gummibandcs
- das magnetische Moment \vec{M} eines Systems: Bei homogener Magnetisierung \vec{M} ist das magnetische Moment eines Volumens V gegeben durch $\vec{M} = V \vec{M}$. *)
- das elektrische Dipolmoment \vec{P} eines Systems: Bei homogener Polarisation \vec{P} ist das elektrische Dipolmoment eines Volumens V gegeben durch $\vec{P} = V \vec{P}$. *)
- Man kann auch die Entropie eines Systems als extensive Variable statt

*) Beachte die Bezeichnungsänderungen gegenüber "Elektrizität und Magnetismus":
 $\vec{\mu} \rightarrow \vec{M}$ (S.134) und $\vec{p} \rightarrow \vec{P}$ (S.54).

als Zustandsfunktion betrachten.

- Die Molzahlen n sind extensive Variablen. Wir betrachten hier nur Systeme, in denen keine chemischen Reaktionen ablaufen, d. h. konstante Molzahlen.

Intensive Variable sind durch eine "Stärke" charakterisierbar. (Man soll dabei nicht an eine Stromstärke oder an die Intensität einer Strahlung denken, sondern eher an eine Kraft.) Die intensiven Variablen des zusammengefügtten Systems sind gleich wie für die einzelnen Systeme.

Beispiele für intensive Variable

- der Druck p ; die Kraft F , die ein Gummiband spannt
- die magnetische Feldstärke \vec{H} (Elektrizität und Magnetismus S. 137)
- die elektrische Feldstärke \vec{E} (Elektrizität und Magnetismus S. 16)
- die Temperatur T

Anmerkungen: die obigen intensiven Variablen lassen sich durch geeignete experimentelle Anordnungen unabhängig voneinander direkt vorgeben, den Druck durch ein Gewicht, mit dem man einen Kolben beschwert, die magnetische Feldstärke \vec{H} durch den Strom, den man in der auf S. 76 skizzierten Ringspule zirkulieren lässt und die elektrische Feldstärke \vec{E} durch die Spannung, die man an einen homogen gefüllten Plattenkondensator anlegt. Auch die Vektoriellen Größen \vec{B} (magnetische Induktion), \vec{M} (Magnetisierung), \vec{D} (dielektrische Verschiebung), \vec{P} (elektrische Polarisierung) können als intensive Variable aufgefasst werden, wie die Beziehungen (in e.s.u.) $\vec{B} = \vec{H} + 4\pi \vec{M}$ und $\vec{D} = \vec{E} + 4\pi \vec{P}$ suggerieren (Elektrizität und Magnetismus S. 58, 137). Die Bedingungen an Grenzflächen und eventuelle Inhomogenitäten des Systems sind in Betracht zu ziehen.

Zuordnung von extensiven und intensiven Variablen

Wir bezeichnen im folgenden ganz allgemein die extensiven Variablen

mit x und die intensiven Variablen mit a . Jeder extensiven Variablen x_i kann eine intensive Variable a_i zugeordnet werden. Man betrachtet hierzu die Änderung der inneren Energie U durch einen reversiblen Prozess, bei dem die extensive Variable x_i um dx_i geändert wird unter Konstanthaltung aller übrigen extensiven Variablen.

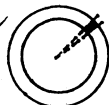
Beispiele

① Gas mit den Variablen p, v, T, S

- a) Änderung des Volumens: $dU = \delta A^\dagger + \delta Q_{rev} = -pdv + Tds = -pdv = a_1 dx_1$,
 der extensiven Variablen $x_1 = v$ ist die intensive Variable $a_1 = -p$ zugeordnet.
- b) Änderung der Entropie: $dU = -pdv + Tds = Tds = a_2 dx_2$
 der extensiven Variablen $x_2 = S$ ist die intensive Variable $a_2 = T$ zugeordnet.

② Magnetisierbares Medium im homogenen Feld: Variable \vec{H}, \vec{M}, T, S

Wir stellen uns die auf S. 76 skizzierte Ringspule vor, die mit einem homogenen, isotropen Medium mit der magnetischen Suszeptibilität χ ganz ausgefüllt ist. Die Magnetisierung ist nun annähernd homogen, da sie im Kreise herumläuft, sodass das magnetische Moment $\vec{M} = \int_{\text{Ring}} \vec{M} dv$ verschwindet. Als annähernd homogenes System könnte man einen kleinen Sektor betrachten. Da man sich den ganzen Ring aus vielen gleichen und gleich magnetisierten Sektoren zusammengesetzt denken kann, darf man formal mit einem magnetischen Moment vom Betrage $M = Mv_0$ rechnen, wobei M der Betrag der annähernd homogenen Magnetisierung und v_0 das Volumen des Ringes bedeuten.



- a) Änderung des magnetischen Momentes M : Die Arbeit, die am Volumen v_0 des magnetischen Materials geleistet wurde, um ihm die Magnetisierung \vec{M} zu erteilen, ist nach S. 77 gegeben durch $A^\dagger = \frac{1}{2} \chi H^2 v_0$ (in e.s.u.), wobei die Suszeptibilität χ als feldunabhängig betrachtet wird. Mit $\vec{M} = \chi \vec{H}$ (Elektrizität und Magnetismus S. 145) und $M = Mv_0$ wird $\delta A^\dagger = \chi H dH v_0$. Dies kann man auf zwei Arten schreiben, nämlich als $\delta A^\dagger = \vec{M} \cdot d\vec{H}$, oder auch als $\delta A^\dagger = \vec{H} \cdot d\vec{M}$.

Die zweite Schreibweise gibt uns die Zuordnung der extensiven und intensiven magnetischen Variablen in perfekter Analogie zum ersten Beispiel: $dU = \delta A' + T dS = \vec{H} \cdot d\vec{M} = \vec{a} \cdot d\vec{x}$. Der intensiven Variablen \vec{H} ist die extensive Variable \vec{M} zugeordnet.

b) Änderung der Entropie: Genau so wie im ersten Beispiel ist die der extensiven Variablen S zugeordnete intensive Variable die Temperatur T .

Die Zuordnung von extensiven zu intensiven Variablen ist unabhängig vom betrachteten System. Es sind immer zugeordnet

intensiv	T	$(\vec{F})P$	\vec{H}	\vec{E}	F	a	} "konjugierte" Variable
extensiv	S	$(\vec{v})V$	\vec{M}	\vec{P}	ℓ	x	

③ Magnetisierbares Gas: Variable H, M, p, v, T, S .

Bei einer Änderung dv des Volumens und einer Änderung dM des magnetischen Momentes ist die zugeführte Arbeit die Summe von mechanischer und elektromagnetischer Arbeit.

$$\delta A' = -p dv + H dM = a_1 dx_1 + a_2 dx_2, \text{ etc}$$

Verallgemeinerung: Die Änderung der inneren Energie U kann mit Hilfe der konjugierten intensiven und extensiven Variablen geschrieben werden als

$$dU = \sum_i a_i dx_i$$

6.4. Der kanonische Formalismus aufgebaut auf dem Helmholtz-Potential.

Die Helmholtz'sche freie Energie $\phi = U - TS$ wird als Funktion der extensiven Variablen x_i und der Temperatur T betrachtet:

$$\phi = \phi(x_1, x_2, \dots, x_n, T), \text{ sodass allgemein}$$

$$d\phi = \frac{\partial \phi}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial \phi}{\partial x_2} dx_2 + \dots + \frac{\partial \phi}{\partial x_n} dx_n + \frac{\partial \phi}{\partial T} dT$$

Andererseits gilt nach S. 122 für einen reversiblen Prozess

$$d\phi = \delta A^\dagger - SdT = a_1 dx_1 + a_2 dx_2 + \dots + a_k dx_k - SdT$$

Der Vergleich der beiden Ausdrücke für das totale Differential $d\phi$ liefert

$$\textcircled{1} \quad \frac{\partial \phi}{\partial x_i} = a_i \quad \textcircled{2} \quad \frac{\partial \phi}{\partial T} = -S$$

Durch zweimalige partielle Ableitung findet man die sog. Maxwell'schen Beziehungen:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x_i \partial T} = \frac{\partial a_i}{\partial T} = -\frac{\partial S}{\partial x_i} \quad \textcircled{3} \quad \text{und}$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{\partial a_i}{\partial x_j} = \frac{\partial a_j}{\partial x_i} \quad \textcircled{4}$$

Eine einfache Beziehung ergibt sich auch für die Wärmekapazität im Falle, wo die Temperaturänderung dT nicht mit Arbeitsleistung verknüpft ist, wie dies bei konstant gehaltenen extensiven Variablen vorkommt. Wir gehen aus von der allgemeinen Definition der Wärmekapazität (S. 79, 116)

$$C = \frac{\delta Q^\dagger}{dT} = \frac{dU - \delta A^\dagger}{dT} = \frac{dU}{dT} - \frac{\delta A^\dagger}{dT}, \text{ sodass mit } \delta A^\dagger = 0$$

$$C_{x_1, x_2, \dots, x_k} = \left(\frac{dU}{dT} \right)_{x_1, x_2, \dots, x_k}. \text{ Mit } U = \phi + TS \text{ (S. 122) ist}$$

$$dU \Big|_{x_1, x_2, \dots, x_k} = \frac{\partial \phi}{\partial T} dT + SdT + TdS$$

Auch S ist als Funktion der extensiven Variablen x_i und der Temperatur zu betrachten. Die letzteren sollen nach Voraussetzung konstant gehalten werden. Dann ist $dS = \frac{\partial S}{\partial T} dT$ und mit $\textcircled{2}$

$$\left(\frac{dU}{dT} \right)_{x_1, x_2, \dots, x_k} = \frac{\partial \phi}{\partial T} - \frac{\partial \phi}{\partial T} + T \frac{\partial S}{\partial T}, \text{ also}$$

$$C_{x_1, x_2, \dots, x_k} = T \frac{\partial S}{\partial T} \quad \textcircled{5} \quad \text{und mit } \textcircled{2}$$

$$C_{x_1, x_2, \dots, x_k} = -T \frac{\partial^2 \phi}{\partial T^2} \quad \textcircled{5a} \quad \text{kalorische Zustandsgleichung in kanonischer Form.}$$

Anwendungsbeispiele

A. Die innere Energie des idealen Gases.

In den bisherigen Betrachtungen haben wir immer angenommen, dass die innere Energie des idealen Gases bei konstanter Teilchenzahl nur von der Temperatur abhängt, und zwar haben wir uns dabei auf gas kinetische Betrachtungen berufen. Es soll nun gezeigt werden, dass man schon aus der Zustandsgleichung $pV = RT$ folgern kann, dass die innere Energie U nur von der Temperatur abhängt:

Wir wählen T und V als unabhängige Variable. Es ist dann zu zeigen, dass U nicht von V abhängt. Wir benützen den kanonischen Formalismus und setzen $x = V$ und $a = -p$ (S. 129). Nach der Definition des Helmholtz-Potentials ist

$$U = \Phi + TS, \text{ also } \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial V} \right)_T + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$$

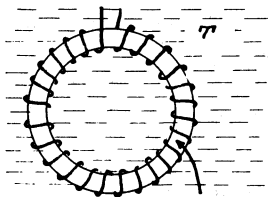
Nach der kanonischen Gleichung ① ist $\frac{\partial \Phi}{\partial V} = -p$, und nach der Maxwell'schen Beziehung ③ $-\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{\partial S}{\partial V}$, sodass

$$\frac{\partial U}{\partial V} = -p + T \frac{\partial p}{\partial T}$$

Dies gilt noch allgemein, d.h. für ein beliebiges System mit den unabhängigen Variablen T, V und der abhängigen Variablen p . Nun spezialisieren wir auf das ideale Gas, indem wir die Zustandsgleichung $p = \frac{RT}{V}$ benützen, wonach $\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{R}{V}$, sodass

$$\frac{\partial U}{\partial V} = -p + p = 0 \quad \text{g.e.d.}$$

B. Reversible, isotherme Magnetisierung des idealen paramagnetischen Materials.



geschlossener Torus aus idealem paramagnetischem Material

Ähnlich wie das ideale Gas phänomenologisch definiert ist durch seine Zustandsgleichung, ist auch das ideale paramagnetische Material durch seine Zustandsgleichung definiert:

Für die Magnetisierung gilt nach S. 76 $M = \frac{\gamma}{T} H$ und für das magnetische Moment eines Volumens v , in welchem die

Magnetisierung als homogen betrachtet werden kann,

$$M = \frac{\gamma}{T} H, \text{ wobei } \gamma = \Gamma v$$

Wir betrachten das Material als mechanisch starr, sodass keine weiteren Variablen hinzukommen. Wir wählen T und M als unabhängige Variable. Für den geschlossenen Torus ist $x = M$ als extensive Variable und $a = H$ als intensive Variable einzusetzen (vgl. S. 129).

Wir wollen nun beweisen, dass die ganze elektromagnetische Arbeit, die bei isothermer, reversibler Magnetisierung in das ideale paramagnetische Material hineingesteckt wird, als Wärme an das Bad abgegeben wird. Offensichtlich müssen wir die Entropieänderung des Materials betrachten, denn $\delta Q_{rev} = T dS$. Bei unserer Wahl der unabhängigen Variablen ist

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_M dT + \left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_T dM$$

Nach der kanonischen Gleichung ② ist $\frac{\partial S}{\partial T} = -\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2}$ und nach der Maxwell'schen Beziehung ③ $\frac{\partial H}{\partial T} = -\frac{\partial S}{\partial M}$, sodass

$$dS = -\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2} dT - \frac{\partial H}{\partial T} dM$$

Nun spezialisieren wir auf das ideale paramagnetische Gas, indem wir die Zustandsgleichung $H = \frac{T M}{\gamma}$ benutzen, wonach $\frac{\partial H}{\partial T} = \frac{H}{T}$. Da isotherm magnetisiert werden soll, ist $dT = 0$, sodass

$$dS = -\frac{1}{T} H dM, \text{ also } \delta Q_{rev} = T dS = -H dM$$

Mit $\delta Q_{rev} = -\delta Q_{rev}$ und $H dM = \delta A$ (S. 130) haben wir dann

$$\delta Q_{rev} = \delta A \quad \text{g.e.d.}$$

Beachte, dass $dS < 0$ für $H dM > 0$ ∴ die permanenten magnetischen Dipole richten sich aus, wenn das Material magnetisiert wird. Ausgerichtete Dipole entsprechen einem geordneteren Zustand (vgl. S. 120/121).

C. Material mit temperaturunabhängiger magnetischer Suszeptibilität

Wir betrachten wie der einen reversiblen, isothermen Magnetisierungs-

vorgang. Nach S. 133 gilt allgemein für einen solchen

$$dS = -\frac{\partial H}{\partial T} dM$$

Wir betrachten ein Material, bei dem die Magnetisierung nur von der Feldstärke H abhängt. Die Zustandsgleichung sei $M = f(H)$ bzw. $H = f^{-1}(M)$, wobei f^{-1} die inverse Funktion zu f bezeichnet. Es ist dann $\frac{\partial H}{\partial T} = 0$ und damit $dS = 0$ und $\delta Q_{\text{rev}} = 0$. Nach dem ersten Hauptsatz ist dann $dU = \delta A$:

Die ganze am magnetisierbaren Material geleistete elektromagnetische Arbeit dient zur Änderung der inneren Energie. Man kann sich vorstellen, dass sich der Bewegungszustand der Elektronen in den Atomen ändert. Die damit verbundene Energieänderung wird gelegentlich als "Änderung der spektroskopischen Energie" bezeichnet. (Beim idealen paramagnetischen Material tritt eine solche Änderung nicht auf: Die permanenten magnetischen Dipole richten sich aus, ohne ihre innere Struktur zu ändern.)

D. Reversible adiabatische Magnetisierung.

Der auf S. 132 skizzierte Ring sei thermisch isoliert und werde reversibel magnetisiert. Da er bei isothermer Magnetisierung Wärme an das Bad abgibt, ist zu erwarten, dass er sich bei adiabatischer Magnetisierung erwärmt (und entsprechend bei adiabatischer Entmagnetisierung sich abkühlt).

Eine adiabatische reversible Zustandsänderung fordert $\delta Q_{\text{rev}} = 0$, also auch $dS = 0$. Wir gehen aus von der auf S. 133 hergeleiteten Beziehung

$$dS = -\frac{\partial \Phi}{\partial T^2} dT - \frac{\partial H}{\partial T} dM$$

unter Benützung der kanonischen Gleichung ⑤ wird

$dS = \frac{C_M}{T} dT - \frac{\partial H}{\partial T} dM$, wobei C_M die Wärmekapazität bei konstant gehaltenen Magnetisierung bzw. konstant gehaltenem magnetischem Moment bedeutet. Die Bedingung $dS = 0$ liefert dann

$$\left(\frac{dT}{dM} \right)_{\substack{\text{adiab.} \\ \text{rev.}}} = \frac{T}{C_m} \cdot \frac{\partial H}{\partial T}$$

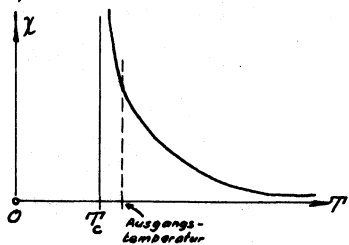
Beispiele:

a) Das ideale Paramagnetikum: Nach S. 133 ist $\frac{\partial H}{\partial T} = \frac{H}{T}$, so dass

$$dT \Big|_{\substack{\text{adiab.} \\ \text{rev.}}} = \frac{H}{C_m} dM \quad \text{Sowohl } H \text{ als auch } C_m \text{ sind als positive}$$

Größen zu betrachten, d.h. eine Vergrößerung von M hat eine Temperaturerhöhung, und eine Verkleinerung von M eine Temperatursenkung zur Folge. Der Effekt ist besonders gross bei tiefen Temperaturen, denn wegen dem Curie'schen Gesetze (S.76) bewirkt eine kleine Änderung von H eine grosse Änderung von M , und zudem ist C_m bei tiefen Temperaturen klein wegen des "Einfrüens" von Freiheitsgraden (S.80-82).

b) Ferromagnetikum oberhalb der Curie-Temperatur: Die Weiss'schen Bezüge, in denen die atomaren magnetischen Momente von selbst (spontan) ausgerichtet sind, und die Anlass geben zur ferromagnetischen Hysteresis (Elektrizität und Magnetismus S.141-143) verschwinden (verlieren die spontane Magnetisierung), wenn die Temperatur einen kritischen Wert T_c , die sog. Curie-Temperatur überschreitet. Oberhalb T_c ist die Beziehung $B(H)$ eindeutig, und die magnetische Suszeptibilität ist näherungsweise gegeben durch $\chi = \frac{\Gamma}{(T-T_c)^{1/2}}$



Die Zustandsgleichung für $T > T_c$ ist damit (vgl. S. 132/133)

$$M = \frac{\Gamma}{(T-T_c)^{1/2}} H, \quad \text{wobei } \Gamma = \Gamma' v.$$

Damit ist $\frac{\partial H}{\partial T} = \frac{4}{3} \cdot \frac{H}{T-T_c}$, so dass

$$dT \Big|_{\substack{\text{adiab.} \\ \text{rev.}}} = \frac{4}{3} \frac{H}{C_m} \cdot \frac{T}{T-T_c} dM$$

Grosse Temperaturänderungen sind also zu erwarten, wenn die adiabatische Änderung der Magnetisierung knapp oberhalb der Curie-Temperatur vorgenommen wird.

(Demonstrationsversuch mit bei Zimmertemperatur $T = 296 \text{ K}$, mit Gadolinium,

$$T_c = 293 \text{ K}$$

E. Strecken des akademischen Gummibandes

Ein mit konstanter Kraft gestrecktes Gummiband zieht sich beim Erwärmen zusammen (S. 78). Wenn ein gestrecktes Gummiband zwischen zwei Punkten A und B im Abstand l eingespannt ist, nimmt die Spannkraft F mit der Temperatur zu, was durch die linearisierte Zustandsgleichung $F = T \cdot \Lambda(l)$ ausgedrückt werden kann, wobei $\Lambda(l) > 0$. Die Länge l des Gummibandes ist nach S. 127 eine extensive Variable. Wegen $\delta A' = F dl$ ist F die zugeordnete intensive Variable.

a) Die innere Energie: Wir zeigen, dass für die angenommene Zustandsgleichung die innere Energie des Bandes nur von der Temperatur abhängt. Dies ist einerseits im krassen Gegensatz zur idealen Feder und andererseits völlig analog zum idealen Gas (S. 132).

Wir betrachten l und T als unabhängige Variable, müssen also zeigen, dass $\frac{\partial U}{\partial l} = 0$. Mit $U = \Phi + TS$ haben wir

$$\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial l}\right)_T + T \left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T \quad *)$$

Nach der kanonischen Beziehung ① ist $\frac{\partial \Phi}{\partial l} = -F$, und nach ③ ist $\frac{\partial S}{\partial l} = \frac{\partial F}{\partial T}$, sodass

$$\frac{\partial U}{\partial l} = F - T \frac{\partial F}{\partial T}$$

Aus der Zustandsgleichung folgt, dass $T \frac{\partial F}{\partial T} = F$, also $\frac{\partial U}{\partial l} = 0$, q.e.d.

b) Reversible, isotherme Streckung: Was geschieht, wenn das Gummiband in ein Bad der Temperatur T eingetaucht ist und von der Länge l auf die Länge $l + dl$ gestreckt wird? Das Problem ist völlig analog zum Beispiel B:

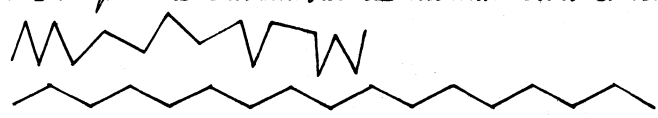
$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_l dT + \left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T dl$, wobei $dT = 0$, da der Prozess isotherm verlaufen soll. Nach der kanonischen Beziehung ③ ist $\frac{\partial S}{\partial l} = \frac{\partial F}{\partial T}$,

*) Der untere Index T soll nur daran erinnern, dass T die zweite unabhängige Variable ist. Man kann ihn weglassen.

sodass $dS = -\frac{\partial F}{\partial T} d\ell$. Aus der Zustandsgleichung folgt $\frac{\partial F}{\partial T} = \Lambda(\ell)$,

womit $dS = -\Lambda(\ell) d\ell < 0$

Die Entropie des Gummibandes nimmt beim Strecken ab: Die Unordnung nimmt ab,



da die Moleküle ausgerichtet werden.

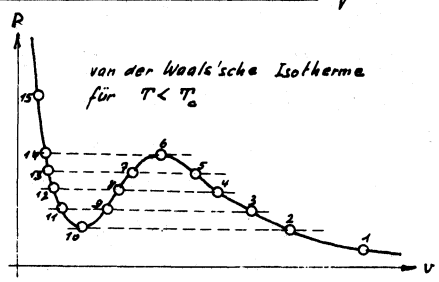
Mit $dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$ wird

$$\delta Q_{rev}^{\downarrow} = -T \Lambda(\ell) d\ell \quad \text{und} \quad \delta Q_{rev}^{\uparrow} = T \Lambda(\ell) d\ell = F d\ell$$

Die an das Bad abgegebene Wärme ist gleich der am Band geleisteten mechanischen Arbeit. Beachte die Analogie zur isothermen Kompression des idealen Gases und zur isothermen Magnetisierung des idealen Paramagnetikums. Man darf deshalb die Gleichung $F = T \cdot \Lambda(\ell)$ als Zustandsgleichung eines idealen Gummibandes bezeichnen.

6.5. Kondensation und Minimum-Prinzip.

Man kann auch auf dem Gibbs'schen Potential $G = U - TS + pV$ einen kanonischen Formalismus aufbauen. Tatsächlich braucht man diesen bei der Analyse von Prozessen, bei denen der Druck konstant gehalten wird. Angesichts des Abschnittes 6.4. ist eine Diskussion von diesem Formalismus nicht sehr sparmend. Viel interessanter ist hier für uns eine Anwendung des Minimum-Prinzips, das auf S. 126 formuliert wurde. Wir werden damit einen tieferen Einblick in das Phänomen der Kondensation gewinnen (vgl. S. 65-96).



Wir gehen aus vom van der Waals'schen Modell (S. 70) und betrachten eine Isotherme für eine Temperatur T , die unterhalb der kritischen Temperatur T_c liegt. Da wir das Minimum-Prinzip anwenden wol-

len, interessieren wir uns für die Änderung des Gibbs'schen Potentials. Da wir zunächst Änderungen von Druck, Volumen und Temperatur in Betracht ziehen, müssen wir schreiben

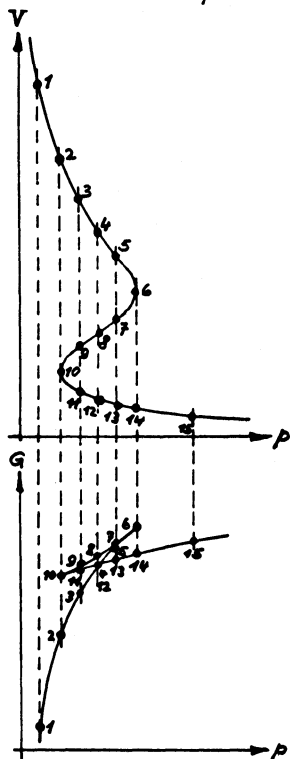
$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp \quad \text{für 1 Mol}$$

Nach dem ersten Hauptsatz ist $dU = \delta Q^* + dA^*$, wobei $\delta A^* = -pdV$, und bei einem reversiblen Prozess $\delta Q^* = TdS$, sodass

$$dG = TdS - pdV - TdS - SdT + pdV + Vdp = -SdT + Vdp$$

Nun wir uns auf einer Isotherme bewegen, ist $dT = 0$, also

$$dG = Vdp \quad \text{und} \quad G = \int Vdp$$



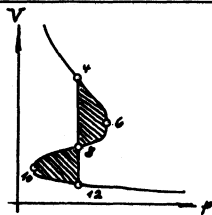
Zur Ausführung der Integration denken wir uns die Skizze der Isotherme auf S. 137 um 90° gedreht und an der p -Achse gespiegelt. Die Integralcurve ist qualitativ in der unteren Skizze dargestellt. Nun wenden wir für jeden Druck das Minimum-Prinzip an: der Zustand, der dem thermodynamischen Gleichgewicht entspricht, hat bei dem betreffenden Druck die minimale Gibbs'sche freie Energie.

Es sind also nur die Zustände 1, 2, 3, 4, 12, 13, 14, 15, die dem thermodynamischen Gleichgewicht entsprechen. Beim Druck $p(4) = p(8) = p(12)$ kommen nur die Zustände 4 und 12 im thermodynamischen Gleichgewicht vor, und zwar entspricht 4 der Gasphase und 12 der flüssigen Phase. Es gibt keinen Zwischenzustand.

Bei 4 haben wir 1 Mol Gasphase und bei 12 ein Mol Flüssigkeitsphase. Die Gasphase hat also pro Mol dieselbe Gibbs'sche freie Energie wie die Flüssigkeitsphase. Offenbar ist dies die Bedingung für die Koexistenz. Die Gibbs'sche freie Energie pro Mol (oder auch pro Teilchen) wird als chemisches Potential bezeichnet. Phasen, die im thermodynamischen Gleichgewicht koexistie-

ren, haben das gleiche chemische Potential.

Die Maxwell'sche Konstruktion (S. 75)



Die Punkte 4 und 12 auf der van der Waals'schen Isotherme wurden auf S. 138 stillschweigend so gewählt, dass sie Zuständen gleichen Gibbs'schen freien Energie entsprechen. Mathematisch ausgedrückt heisst dies folgendes

$G(12) - G(4) = \int_4^{12} V dp = 0$, wobei die Integration längs der van der Waals'schen Isotherme erfolgt. Die beiden schraffierten Flächen sind also gleich.



