Matthias Bartelmann · Björn Feuerbacher · Timm Krüger ·
Dieter Lüst · Anton Rebhan · Andreas Wipf

Theoretische Physik 4 | Thermodynamik und Statistische Physik

Springer Spektrum

Matthias Bartelmann
Universität Heidelberg
Heidelberg, Deutschland

Björn Feuerbacher
Heidenheim, Deutschland

Timm Krüger
University of Edinburgh
Edinburgh, Großbritannien

Dieter Lüst
Ludwig-Maximilians-Universität München
München, Deutschland

Anton Rebhan
Technische Universität Wien
Wien, Österreich

Andreas Wipf
Friedrich-Schiller-Universität Jena
Jena, Deutschland

ISBN 978-3-662-56112-6 ISBN 978-3-662-56113-3 (eBook)
https://doi.org/10.1007/978-3-662-56113-3

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

Springer Spektrum
Ursprünglich erschienen in einem Band unter dem Titel „Theoretische Physik“
© Springer-Verlag GmbH Deutschland, ein Teil von Springer Nature 2018
Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die nicht ausdrücklich vom Urheberrechtsgesetz zugelassen ist, bedarf der vorherigen Zustimmung des Verlags. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Bearbeitungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.
Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.
Der Verlag, die Autoren und die Herausgeber gehen davon aus, dass die Angaben und Informationen in diesem Werk zum Zeitpunkt der Veröffentlichung vollständig und korrekt sind. Weder der Verlag noch die Autoren oder die Herausgeber übernehmen, ausdrücklich oder implizit, Gewähr für den Inhalt des Werkes, etwaige Fehler oder Äußerungen. Der Verlag bleibt im Hinblick auf geografische Zuordnungen und Gebietsbezeichnungen in veröffentlichten Karten und Institutionsadressen neutral.

Einbandabbildung: Collage unter Verwendung einer Einstein-Fotografie (Courtesy of the Caltech Archives, California Institute of Technology)
Einbandentwurf: deblik Berlin, nach einem Entwurf von Kristin Riebe
Grafiken: Kristin Riebe
Verantwortlich im Verlag: Lisa Edelhäuser

Gedruckt auf säurefreiem und chlorfrei gebleichtem Papier

Springer Spektrum ist ein Imprint der eingetragenen Gesellschaft Springer-Verlag GmbH, DE und ist ein Teil von Springer Nature.
Die Anschrift der Gesellschaft ist: Heidelberger Platz 3, 14197 Berlin, Germany

Wie dieses Buch zu lesen ist

Frage 16

Überzeugen Sie sich davon, dass $\hat{a}\psi_0 = 0$ ist.

Selbstfragen Mit den Selbstfragen wird der Lesefluss dort unterbrochen, wo Sie in der Lage sein sollten, vom bereits Besprochenen ausgehend einfache weiterführende Fragen zu beantworten, die unmittelbar danach im Text wieder aufgegriffen werden. Selbstfragen erleichtern es Ihnen zu überprüfen, inwieweit Sie den bis dahin verfolgten Gedankengang bereits verinnerlicht haben und weiterdenken können. Die Selbstfragen bieten Ihnen eine Gelegenheit, innezuhalten und sich eigene Antworten zu überlegen.

Achtung Der Punkt über einer Größe, die neben der Zeit noch von anderen Größen abhängt, bezeichnet in der Regel die *vollständige* und nicht die *partielle* Zeitableitung, sofern es nicht anders definiert wird. ◀

Achtung In der Achtung-Umgebung finden Sie kurze Einschübe und ergänzende Erläuterungen, die vor allem Missverständnisse oder zu weit gehende Schlussfolgerungen vermeiden, scheinbare Widersprüche aufklären oder auf verschiedene Konventionen hinweisen sollen. Die Achtung-Umgebung macht Sie damit auf Stellen aufmerksam, an denen Sie nicht auf Irrwege geraten oder sich in ungelösten oder verwirrenden Fragen verlieren sollten.

Schrödinger-Gleichung im Impulsraum

Im Impulsraum ist $\hat{\boldsymbol{p}}$ ein Multiplikationsoperator, und die freie Schrödinger-Gleichung lautet

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\tilde{\psi}(t,\boldsymbol{p})}{\partial t} = H_0(\hat{\boldsymbol{p}})\tilde{\psi}(t,\boldsymbol{p}) = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m}\tilde{\psi}(t,\boldsymbol{p}). \qquad (2.76)$$

Merke Die Merke-Umgebung fasst die wichtigsten Aussagen der jeweils vorangehenden Erläuterungen und Diskussionen in solchen Abständen so zusammen, dass Ihnen die Abfolge von Merke-Umgebungen zur knappen Bündelung und Sammlung Ihres Wissens dienen kann und Ihnen bei der Wiederholung einen schnellen Überblick ermöglicht. In den Merke-Umgebungen werden die wichtigsten Aussagen knapp wiederholt und zusammengestellt.

Mischungstemperatur

Damit können wir sofort angeben, welche Temperatur sich einstellen wird, wenn zwei gemeinsam isolierte Systeme in thermischen Kontakt gebracht werden. Wenn keinerlei mechanische Arbeit ausgeübt wird, muss $\Delta Q_1 = -\Delta Q_2$ gelten, woraus

$$\Delta Q_1 + \Delta Q_2 = 0 = m_1 \int_{T_1}^{T} c_{V_1}(T')\mathrm{d}T' + m_2 \int_{T_2}^{T} c_{V_2}(T')\mathrm{d}T' \tag{1.19}$$

folgt, wenn c_V die spezifische Wärme pro Masse bei konstantem Volumen ist. Wenn zudem noch c_V von der Temperatur zumindest in genügender Näherung unabhängig ist, erhalten wir daraus

$$m_1 c_{V_1}(T - T_1) + m_2 c_{V_2}(T - T_2) = 0\,. \tag{1.20}$$

Dies liefert die Mischungstemperatur

$$T = \frac{m_1 c_{V_1} T_1 + m_2 c_{V_2} T_2}{m_1 c_{V_1} + m_2 c_{V_2}}\,, \tag{1.21}$$

die bei gleichen Wärmekapazitäten allein durch das Massenverhältnis und die Ausgangstemperaturen bestimmt wird:

$$T = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2}\,. \tag{1.22}$$

◀

Beispiel Beispiele in ganz verschiedener Länge und Ausführlichkeit erläutern die Darstellung durch Anwendungen, erklären Gleichungen oder Herleitungen anhand einfacher Systeme oder gehen auf Spezialfälle ein, die für den fortlaufenden Text nicht entscheidend, aber dennoch zum Verständnis nützlich oder wichtig sind. Beispiele geben Ihnen auch eine Gelegenheit, Ihr Verständnis abstrakterer Aussagen dadurch zu überprüfen, dass Sie sie auf konkrete Fälle übertragen.

Vertiefung: Zur Bestimmung der absoluten Entropie

Bei der Temperatur T gilt aufgrund der Definition der Entropie

$$\Delta S = \int_0^T \frac{\delta Q_{\mathrm{rev}}}{T'} = S_T - S_0\,.$$

Nun gibt es in der Thermodynamik noch einen dritten Hauptsatz, auch als *Nernst'sches Theorem* bezeichnet, auf den wir in Abschn. 2.3 zurückkommen werden. Nach diesem Satz verschwindet die Entropie am absoluten Nullpunkt, $S_0 = 0$. Aufgrund dessen können wir den Entropieunterschied ΔS relativ zum absoluten Nullpunkt mit der Entropie S und ebenso mit S_T identifizieren und

$$S = \int_0^T \frac{\delta Q_{\mathrm{rev}}}{T'}$$

schreiben. Findet die Erwärmung von $T = 0$ nach T bei konstantem Druck statt, dann ist

$$S = n \int_0^T c_p^{\mathrm{mol}}(T')\frac{\mathrm{d}T'}{T'}\,.$$

Auf dem Weg vom absoluten Nullpunkt bis zur Temperatur T geschieht jedoch einiges mit einem Stoff, und dabei ändert sich seine Wärmekapazität. Sehen wir uns dies für Tetrachlorkohlenstoff CCl_4 näher an. Er liegt bei einer angenommenen Zimmertemperatur von 298.1 K als eine Flüssigkeit vor, die gerade zu verdampfen beginnt.

Bei tiefen Temperaturen sind die Wärmekapazitäten reiner kristalliner Stoffe proportional zur dritten Potenz der Temperatur,

$$c_p^{\mathrm{mol}} = b\,T^3 \quad \text{für} \quad T \lesssim T_0 = 10\,\mathrm{K}\,,$$

wie in Abschn. 5.7 gezeigt wird. Die Proportionalitätskonstante hat für CCl_4 den Wert $3{,}14 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^4}$. Bei $T_f = 225.4\,\mathrm{K}$ ändert sich der Aufbau des Kristallgitters des bei diesen Temperaturen gefrorenen Stoffes; es erfolgt ein Übergang von einer festen Phase in eine andere. Dafür wird eine Wärmemenge von $\Delta Q_t = 4524\,\mathrm{J\,mol^{-1}}$ verbraucht. Bei $T_s = 250.2\,\mathrm{K}$ schmilzt der Kristall. Die Schmelzwärme, die für die Umwandlung des Kristalls in eine Flüssigkeit benötigt wird, beträgt $\Delta Q_s = 2416\,\mathrm{J\,mol^{-1}}$. Für die Verdampfung bei $T_d = 298.1\,\mathrm{K}$ werden $\Delta Q_d = 32.407\,\mathrm{J\,mol^{-1}}$ aufgebraucht. Daraus ergibt sich für die Entropie (in $\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$)

$$S_{T_d} = b\int_0^{T_0} T^3\,\mathrm{d}T + \int_{T_0}^{T_f} c_p^{\mathrm{mol}}\frac{\mathrm{d}T}{T} + \frac{\Delta Q_t}{T_f} + \int_{T_f}^{T_s} c_p^{\mathrm{mol}}\frac{\mathrm{d}T}{T} + \frac{\Delta Q_s}{T_s} + \int_{T_s}^{T_d} c_p^{\mathrm{mol}}\frac{\mathrm{d}T}{T} + \frac{\Delta Q_d}{T_d}\,.$$

Bei $T_d = 298.1\,\mathrm{K}$ hat CCl_4 einen Dampfdruck von 14.819 Pa. Um den Dampf auf den Normaldruck von 101.325 Pa zu bringen, muss man ihn komprimieren. Dabei verringert sich die Entropie um

$$\Delta S = R\,\ln\frac{V_{101.325}}{V_{14.819}}\,.$$

Die Integranden c_p^{mol}/T sind entsprechend den experimentellen Werten von c_p^{mol} Funktionen der Temperatur. Die Integrationen werden numerisch ausgeführt. Die einzelnen Entropieanteile pro Mol und ihre Summe sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Insgesamt treten drei Phasenübergänge auf, nämlich bei der Umordnung des Kristallgitters, beim Schmelzen und beim Verdampfen. In allen drei Fällen musste Wärme zugeführt werden. Solche Wärmebeträge, die während Phasenübergängen auftreten können (nicht müssen!), heißen latente Wärmen. Beachten Sie, dass die latenten Wärmen bei den Phasenübergängen wesentlich zur Gesamtbilanz beitragen.

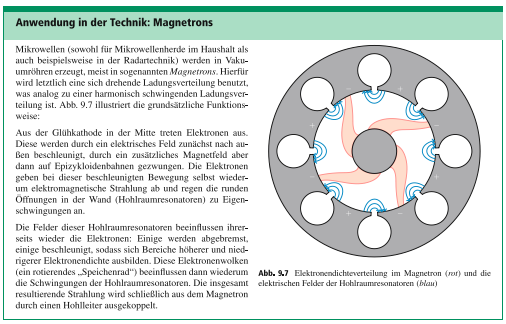
Entropiebeitrag	$\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$
$S_{T_0} = b\int_0^{T_0} T^3\,dT$	1,05
$S_{T_f} - S_{T_0}$ (numerisch)	151,89
ΔS_f (Phasenübergang)	20,05
$S_{T_s} - S_{T_f}$ (numerisch)	12,89
ΔS_s (Schmelzen)	9,67
$S_{T_d} - S_{T_s}$ (numerisch)	22,81
ΔS_d (Verdampfung)	108,57
ΔS (Kompression)	−15,4
Entropie insgesamt	311,22

Ähnlich verfährt man mit anderen Stoffen. Die *Entropien* einiger Feststoffe, Flüssigkeiten und Gase bei 298 K sind in der nächsten Tabelle zusammengestellt.

Aggregatzustand	Stoff	Entropie $\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$
Feststoffe	Graphit, C	5,7
	Diamant, C	2,4
	Iod, I_2	116,1
Flüssigkeiten	Benzol, C_6H_6	173,3
	Wasser, H_2O	69,9
	Quecksilber, Hg	76,0
Gase	Methan, CH_4	186,1
	Kohlendioxid, CO_2	213,6
	Wasserstoff, H_2	130,6
	Helium, He	126,0

Wie wir sehen werden, lässt sich die Entropie eines Körpers auch theoretisch berechnen. In der Luft unseres Zimmers, in einem Stück Kreide – in jedem Körper steckt eine bestimmte Entropie.

Vertiefung In der Vertiefungs-Umgebung finden Sie längere Abschnitte, die einzelne Themen aus dem fortlaufenden Text herausgreifen, um sie genauer zu besprechen. Sie hat vor allem den Sinn, solche Inhalte nicht zu übergehen, die beim ersten Lesen oder in Vorlesungen oft nicht behandelt werden können oder zu weit führen, die aber zum Verständnis, zur weiteren Anwendung des Stoffes und dazu nützlich sind, Querverbindungen herzustellen.



Anwendung in der Technik: Magnetrons

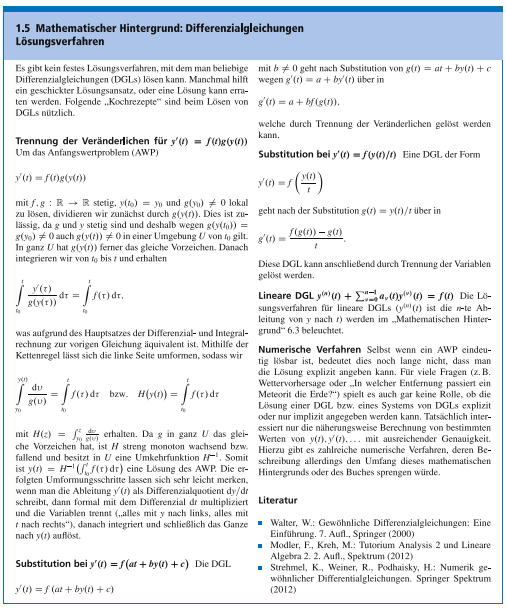
Mikrowellen (sowohl für Mikrowellenherde im Haushalt als auch beispielsweise in der Radartechnik) werden in Vakuumröhren erzeugt, meist in sogenannten *Magnetrons*. Hierfür wird letztlich eine sich drehende Ladungsverteilung benutzt, was analog zu einer harmonisch schwingenden Ladungsverteilung ist. Abb. 9.7 illustriert die grundsätzliche Funktionsweise:

Aus der Glühkathode in der Mitte treten Elektronen aus. Diese werden durch ein elektrisches Feld zunächst nach außen beschleunigt, durch ein zusätzliches Magnetfeld aber dann auf Epizykloidenbahnen gezwungen. Die Elektronen geben bei dieser beschleunigten Bewegung selbst wiederum elektromagnetische Strahlung ab und regen die runden Öffnungen in der Wand (Hohlraumresonatoren) zu Eigenschwingungen an.

Die Felder dieser Hohlraumresonatoren beeinflussen ihrerseits wieder die Elektronen: Einige werden abgebremst, einige beschleunigt, sodass sich Bereiche höherer und niedrigerer Elektronendichte ausbilden. Diese Elektronenwolken (ein rotierendes „Speichenrad") beeinflussen dann wiederum die Schwingungen der Hohlraumresonatoren. Die insgesamt resultierende Strahlung wird schließlich aus dem Magnetron durch einen Hohlleiter ausgekoppelt.

Abb. 9.7 Elektronendichteverteilung im Magnetron (*rot*) und die elektrischen Felder der Hohlraumresonatoren (*blau*)

Anwendung Anwendungen stehen zwischen Vertiefungen und Beispielen. Sie können einerseits insofern als erweiterte Beispiele angesehen werden, als der Stoff dort auf konkrete Systeme übertragen wird und andererseits insofern als Vertiefungen, als die dort besprochenen Themen bei einem ersten Durchgang übergangen werden können. Die Anwendungen sollen es Ihnen ermöglichen, Ihr Verständnis anhand weiterführender Beispiele zu vertiefen und Ihr bereits bestehendes Wissen zu übertragen.



1.5 Mathematischer Hintergrund: Differenzialgleichungen Lösungsverfahren

Es gibt kein festes Lösungsverfahren, mit dem man beliebige Differenzialgleichungen (DGLs) lösen kann. Manchmal hilft ein geschickter Lösungsansatz, oder eine Lösung kann erraten werden. Folgende „Kochrezepte" sind beim Lösen von DGLs nützlich.

Trennung der Veränderlichen für $y'(t) = f(t)g(y(t))$ Um das Anfangswertproblem (AWP)

$$y'(t) = f(t)g(y(t))$$

mit $f, g : \mathbb{R} \to \mathbb{R}$ stetig, $y(t_0) = y_0$ und $g(y_0) \neq 0$ lokal zu lösen, dividieren wir zunächst durch $g(y(t))$. Dies ist zulässig, da g und y stetig sind und deshalb wegen $g(y(t_0)) = g(y_0) \neq 0$ auch $g(y(t)) \neq 0$ in einer Umgebung U von t_0 gilt. In ganz U hat $g(y(t))$ ferner das gleiche Vorzeichen. Danach integrieren wir von t_0 bis t und erhalten

$$\int_{t_0}^{t} \frac{y'(\tau)}{g(y(\tau))}\,\mathrm{d}\tau = \int_{t_0}^{t} f(\tau)\,\mathrm{d}\tau,$$

was aufgrund des Hauptsatzes der Differenzial- und Integralrechnung zur vorigen Gleichung äquivalent ist. Mithilfe der Kettenregel lässt sich die linke Seite umformen, sodass wir

$$\int_{y_0}^{y(t)} \frac{\mathrm{d}v}{g(v)} = \int_{t_0}^{t} f(\tau)\,\mathrm{d}\tau \quad \text{bzw.} \quad H(y(t)) = \int_{t_0}^{t} f(\tau)\,\mathrm{d}\tau$$

mit $H(z) = \int_{y_0}^{z} \frac{\mathrm{d}v}{g(v)}$ erhalten. Da g in ganz U das gleiche Vorzeichen hat, ist H streng monoton wachsend bzw. fallend und besitzt in U eine Umkehrfunktion H^{-1}. Somit ist $y(t) = H^{-1}\left(\int_{t_0}^{t} f(\tau)\,\mathrm{d}\tau\right)$ eine Lösung des AWP. Die erfolgten Umformungsschritte lassen sich sehr leicht merken, wenn man die Ableitung $y'(t)$ als Differenzialquotient $\mathrm{d}y/\mathrm{d}t$ schreibt, dann formal mit dem Differenzial $\mathrm{d}t$ multipliziert und die Variablen trennt („alles mit y nach links, alles mit t nach rechts"), danach integriert und schließlich das Ganze nach $y(t)$ auflöst.

Substitution bei $y'(t) = f(at + by(t) + c)$ Die DGL

$$y'(t) = f(at + by(t) + c)$$

mit $b \neq 0$ geht nach Substitution von $g(t) = at + by(t) + c$ wegen $g'(t) = a + by'(t)$ über in

$$g'(t) = a + bf(g(t)),$$

welche durch Trennung der Veränderlichen gelöst werden kann.

Substitution bei $y'(t) = f(y(t)/t)$ Eine DGL der Form

$$y'(t) = f\left(\frac{y(t)}{t}\right)$$

geht nach der Substitution $g(t) = y(t)/t$ über in

$$g'(t) = \frac{f(g(t)) - g(t)}{t}.$$

Diese DGL kann anschließend durch Trennung der Variablen gelöst werden.

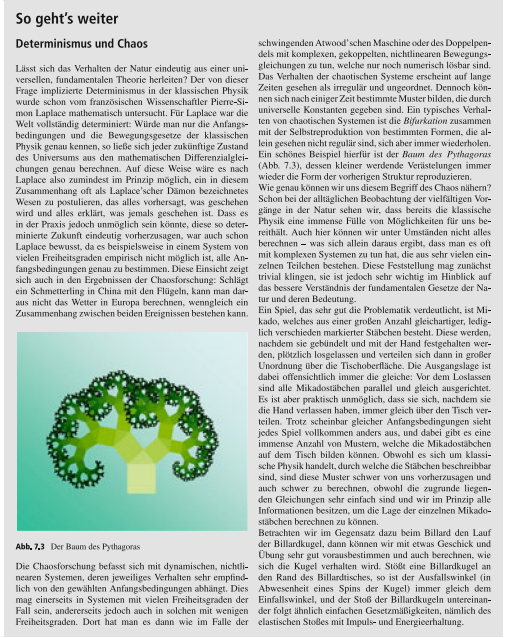
Lineare DGL $y^{(n)}(t) + \sum_{\nu=0}^{n-1} a_\nu(t)y^{(\nu)}(t) = f(t)$ Die Lösungsverfahren für lineare DGLs ($y^{(n)}(t)$ ist die n-te Ableitung von y nach t) werden im „Mathematischen Hintergrund" 6.3 beleuchtet.

Numerische Verfahren Selbst wenn ein AWP eindeutig lösbar ist, bedeutet dies noch lange nicht, dass man die Lösung explizit angeben kann. Für viele Fragen (z. B. Wettervorhersage oder „In welcher Entfernung passiert ein Meteorit die Erde?") spielt es auch gar keine Rolle, ob die Lösung einer DGL bzw. eines Systems von DGLs explizit oder nur implizit angegeben werden kann. Tatsächlich interessiert nur die näherungsweise Berechnung von bestimmten Werten von $y(t), y'(t), \ldots$ mit ausreichender Genauigkeit. Hierzu gibt es zahlreiche numerische Verfahren, deren Beschreibung allerdings den Umfang dieses mathematischen Hintergrunds oder des Buches sprengen würde.

Literatur

- Walter, W.: Gewöhnliche Differenzialgleichungen: Eine Einführung. 7. Aufl., Springer (2000)
- Modler, F., Kreh, M.: Tutorium Analysis 2 und Lineare Algebra 2. 2. Aufl., Spektrum (2012)
- Strehmel, K., Weiner, R., Podhaisky, H.: Numerik gewöhnlicher Differentialgleichungen. Springer Spektrum (2012)

Mathematischer Hintergrund Unter dieser Bezeichnung wird losgelöst vom fortlaufenden Text prägnant umrissen, welche mathematischen Themen und weitergehenden Fragestellungen an das behandelte Gebiet anschließen oder auf welchen mathematischen Grundlagen eine physikalische Betrachtung aufbaut. Sie finden hier auch Beweisideen und Literaturvorschläge. In den Mathematischen Hintergründen können Sie Formeln nachschlagen oder sich mathematische Zusammenhänge wieder ins Gedächtnis rufen.



So geht's weiter

Determinismus und Chaos

Lässt sich das Verhalten der Natur eindeutig aus einer universellen, fundamentalen Theorie herleiten? Der von dieser Frage implizierte Determinismus in der klassischen Physik wurde schon vom französischen Wissenschaftler Pierre-Simon Laplace mathematisch untersucht. Für Laplace war die Welt vollständig determiniert: Würde man nur die Anfangsbedingungen und die Bewegungsgesetze der klassischen Physik genau kennen, so ließe sich jeder zukünftige Zustand des Universums aus den mathematischen Differenzialgleichungen genau berechnen. Auf diese Weise wäre es nach Laplace also zumindest im Prinzip möglich, ein in diesem Zusammenhang oft als Laplace'scher Dämon bezeichnetes Wesen zu postulieren, das alles vorhersagt, was geschehen wird und alles erklärt, was jemals geschehen ist. Dass es in der Praxis jedoch unmöglich sein könnte, diese so determinierte Zukunft eindeutig vorherzusagen, war auch schon Laplace bewusst, da es beispielsweise in einem System von vielen Freiheitsgraden empirisch nicht möglich ist, alle Anfangsbedingungen genau zu bestimmen. Diese Einsicht zeigt sich auch in den Ergebnissen der Chaosforschung: Schlägt ein Schmetterling in China mit den Flügeln, kann man daraus nicht das Wetter in Europa berechnen, wenngleich ein Zusammenhang zwischen beiden Ereignissen bestehen kann.

Abb. 7.3 Der Baum des Pythagoras

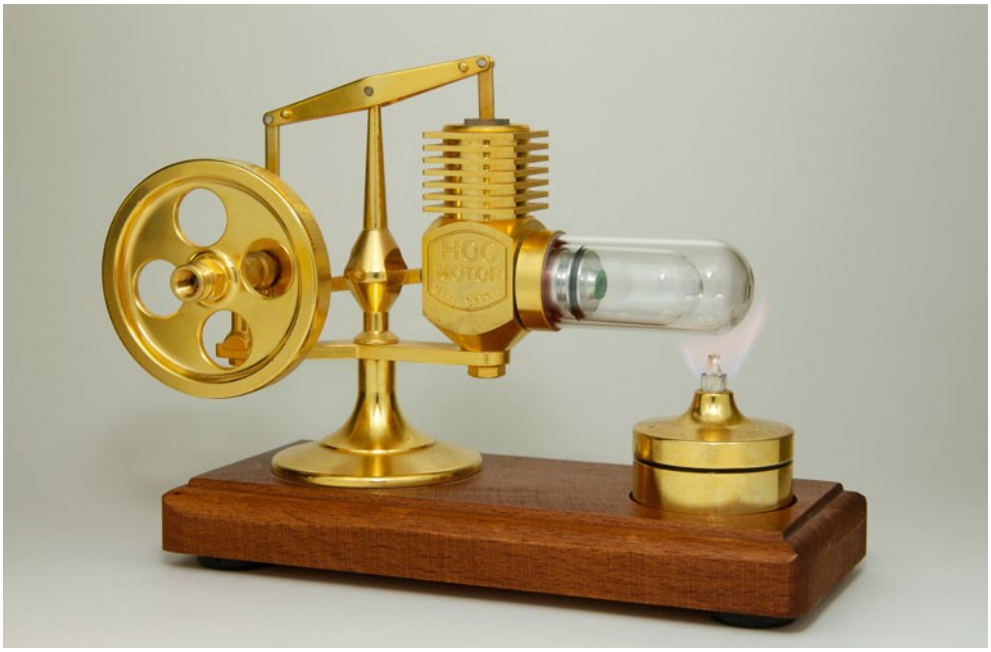
Die Chaosforschung befasst sich mit dynamischen, nichtlinearen Systemen, deren jeweiliges Verhalten sehr empfindlich von den gewählten Anfangsbedingungen abhängt. Dies mag einerseits in Systemen mit vielen Freiheitsgraden der Fall sein, andererseits jedoch auch in solchen mit wenigen Freiheitsgraden. Dort hat man es dann wie im Falle der schwingenden Atwood'schen Maschine oder des Doppelpendels mit komplexen, gekoppelten, nichtlinearen Bewegungsgleichungen zu tun, welche nur noch numerisch lösbar sind. Das Verhalten der chaotischen Systeme erscheint auf lange Zeiten gesehen als irregulär und ungeordnet. Dennoch können sich nach einiger Zeit bestimmte Muster bilden, die durch universelle Konstanten gegeben sind. Ein typisches Verhalten von chaotischen Systemen ist die *Bifurkation* zusammen mit der Selbstreproduktion von bestimmten Formen, die allein gesehen nicht regulär sind, sich aber immer wiederholen. Ein schönes Beispiel hierfür ist der *Baum des Pythagoras* (Abb. 7.3), dessen kleiner werdende Verästelungen immer wieder die Form der vorherigen Struktur reproduzieren.
Wie genau können wir uns diesem Begriff des Chaos nähern? Schon bei der alltäglichen Beobachtung der vielfältigen Vorgänge in der Natur sehen wir, dass bereits die klassische Physik eine immense Fülle von Möglichkeiten für uns bereithält. Auch hier können wir unter Umständen nicht alles berechnen – was sich allein daraus ergibt, dass man es oft mit komplexen Systemen zu tun hat, die aus sehr vielen einzelnen Teilchen bestehen. Diese Feststellung mag zunächst trivial klingen, sie ist jedoch sehr wichtig im Hinblick auf das bessere Verständnis der fundamentalen Gesetze der Natur und deren Bedeutung.
Ein Spiel, das sehr gut die Problematik verdeutlicht, ist Mikado, welches aus einer großen Anzahl gleichartiger, lediglich verschieden markierter Stäbchen besteht. Diese werden, nachdem sie gebündelt und mit der Hand festgehalten werden, plötzlich losgelassen und verteilen sich dann in großer Unordnung über die Tischoberfläche. Die Ausgangslage ist dabei offensichtlich immer die gleiche: Vor dem Loslassen sind alle Mikadostäbchen parallel und gleich ausgerichtet. Es ist aber praktisch unmöglich, dass sie sich, nachdem sie die Hand verlassen haben, immer gleich über den Tisch verteilen. Trotz scheinbar gleicher Anfangsbedingungen sieht jedes Spiel vollkommen anders aus, und dabei gibt es eine immense Anzahl von Mustern, welche die Mikadostäbchen auf dem Tisch bilden können. Obwohl es sich um klassische Physik handelt, durch welche die Stäbchen beschreibbar sind, sind diese Muster schwer von uns vorherzusagen und auch schwer zu berechnen, obwohl die zugrunde liegenden Gleichungen sehr einfach sind und wir im Prinzip alle Informationen besitzen, um die Lage der einzelnen Mikadostäbchen berechnen zu können.
Betrachten wir im Gegensatz dazu beim Billard den Lauf der Billardkugel, dann können wir mit etwas Geschick und Übung sehr gut vorausbestimmen und auch berechnen, wie sich die Kugel verhalten wird. Stößt eine Billardkugel an den Rand des Billardtisches, so ist der Ausfallswinkel (in Abwesenheit eines Spins der Kugel) immer gleich dem Einfallswinkel, und der Stoß der Billardkugeln untereinander folgt ähnlich einfachen Gesetzmäßigkeiten, nämlich des elastischen Stoßes mit Impuls- und Energieerhaltung.

So geht's weiter In diesen meist ausführlichen Umgebungen werden Themen beschrieben, die jenseits des eigentlichen Stoffumfangs stehen, aber interessante Ausblicke in daran anschließende, weiterführende Fragestellungen und Probleme bieten. Diese So-geht's-weiter-Umgebungen sollen Ihnen einen Anstoß geben, Ihr bis dahin erworbenes Wissen zu erproben und in angrenzende Bereiche hinein zu erweitern. Diese Teile sollen Ihren Appetit anregen, mehr zu erfahren und über den üblichen Stoff hinauszudenken.

Phänomenologische Begründung der Thermodynamik

1

Kapitel 1



Wie verhalten sich physikalische Systeme aus sehr vielen Teilchen?

Wie können Temperatur und Wärme physikalisch beschrieben werden?

Wie arbeiten Wärmekraftmaschinen?

Welche physikalischen Vorgänge können spontan ablaufen, welche nicht?

1.1 Entwicklung der Thermodynamik 2
1.2 Was ist Thermodynamik? 8
1.3 Temperatur, Zustandsgrößen und Zustandsänderungen 11
1.4 Arbeit und Wärme 18
1.5 Die idealen Gasgesetze 20
1.6 Der erste Hauptsatz 22
1.7 Der zweite Hauptsatz (1. Teil) 28
1.8 Der zweite Hauptsatz (2. Teil) 38
Aufgaben 43
Lösungen zu den Aufgaben 46
Ausführliche Lösungen zu den Aufgaben 47
Literatur 53

© Springer-Verlag GmbH Deutschland, ein Teil von Springer Nature 2018
M. Bartelmann et al., *Theoretische Physik 4 | Thermodynamik und Statistische Physik*, https://doi.org/10.1007/978-3-662-56113-3_1

Dieses Kapitel führt die wesentlichen Konzepte der Thermodynamik und ihre Axiome auf eine Weise ein, die keinen Bezug zur mikroskopischen Natur der Materie nimmt. Es folgt damit in Abschn. 1.1 zum einen der historischen Entwicklung, welche die Thermodynamik ausgehend von den Begriffen „warm" und „kalt" über das Bedürfnis, Wärmekraftmaschinen zu verstehen, bis hin zur Formulierung ihrer sogenannten Hauptsätze genommen hat. Zum anderen zeigt es in Abschn. 1.2, wie und warum die Thermodynamik axiomatisch aufgebaut werden kann, ohne eine präzise Vorstellung vom Aufbau der Materie zu haben.

Zentral in diesem Kapitel sind die drei Hauptsätze, die aus historisch-konventionellen Gründen mit null beginnend nummeriert werden und die als Axiome der Thermodynamik gelten können. Der nullte Hauptsatz (Abschn. 1.3) definiert den physikalischen Temperaturbegriff, der erste Hauptsatz (Abschn. 1.6) legt fest, wie verschiedene Formen von Energie ineinander umgewandelt werden können, und der zweite Hauptsatz klärt anhand des Begriffs der Entropie, welche dieser Umwandlungen überhaupt physikalisch möglich sind (Abschn. 1.7 und 1.8).

Zur Formulierung der Hauptsätze werden weitere Begriffe benötigt, die im Lauf des Kapitels insbesondere in den Abschn. 1.3 und 1.4 eingeführt werden. Besonders wichtig sind die Begriffe der Zustands- und Prozessgrößen. Neben der Formulierung der Hauptsätze ist es das wesentliche Anliegen dieses Kapitels zu begründen, warum die Thermodynamik als allgemeine Theorie von den Energieumwandlungen makroskopischer Systeme so fundamental ist, dass sie die Revolutionen der Relativitätstheorien und der Quantentheorie weitgehend unverändert überstehen konnte, gerade weil sie von jeder detaillierten mikroskopischen Information absieht.

Oft wird in diesem und in den folgenden Kapiteln allgemein und abstrakt von „physikalischen Systemen" die Rede sein. Unter einem „System" verstehen wir hier einen wohldefinierten Ausschnitt der Welt, der durch einen geschlossenen Rand von seiner Umgebung abgegrenzt werden kann, aber nicht notwendigerweise davon isoliert ist. Wir unterscheiden mikroskopische und makroskopische Systeme nach der Anzahl ihrer Freiheitsgrade. Bei welcher Anzahl von Freiheitsgraden ein System als makroskopisch gelten kann, wird später durch den Begriff der Stoffmenge und durch die Avogadro-Zahl einen präzisen Sinn bekommen.

Die Hauptsätze der Thermodynamik werden in diesem Kapitel vor allem anhand der idealen Gasgesetze (Abschn. 1.5) und verschiedener Kreisprozesse (Abschn. 1.7) erläutert und vertieft. Das Kapitel schließt in Abschn. 1.8 mit einer Diskussion der Entropiezunahme bei irreversiblen Prozessen, insbesondere bei Wärmeleitung und Mischungsvorgängen, anhand derer das Konzept des reversiblen Ersatzprozesses eingeführt wird.

Die fünf Kapitel von Bd. 4 über Thermodynamik und statistische Physik bilden fünf Durchgänge durch ähnliche Themen. Jeder Durchgang vertieft die vorige Diskussion und fügt neue Konzepte hinzu. Auf Kap. 1, in dem die Thermodynamik phänomenologisch eingeführt wird, folgt ihre statistische Begründung (Kap. 2). Insbesondere die Entropie wird dann auf eine Abzählung möglicher Zustände zurückgeführt. In Kap. 3 werden die bis dahin entwickelten Konzepte erweitert und auf eine Reihe verschiedener Systeme angewandt, die von idealen zu realen Gasen und Phasenübergängen reichen. In Kap. 4 wird der Begriff der Ensembles geschärft und mit dem Konzept der Zustandssummen versehen, von denen gezeigt wird, dass in ihnen alle Information thermodynamischer Systeme im Gleichgewicht enthalten ist. Das abschließende Kap. 5 stellt schließlich dar, wie die bis dahin eingeführten Konzepte auf quantenphysikalische Systeme erweitert werden können.

1.1 Entwicklung der Thermodynamik

Warm und kalt

Die physikalische Wärmelehre hat sich mit der Industrialisierung wesentlich aus dem Bedürfnis heraus entwickelt, die Funktion und das Verhalten von Wärmekraftmaschinen zu verstehen. Wärmekraftmaschinen sind periodisch arbeitende Maschinen, die in jedem Zyklus eine gewisse Wärmemenge aufnehmen, eine geringere Wärmemenge abgeben und dabei Arbeit verrichten. Abb. 1.1 zeigt als Beispiel eine Niederdruckdampfmaschine. Gerade zu Beginn des Maschinenzeitalters haben Ingenieure erheblich dazu beigetragen, die wesentlichen Konzepte der Wärmelehre zu klären und ihre Begriffe zu schärfen. Das Verständnis der grundlegenden thermodynamischen Größen *Temperatur* und *Wärme* ging mit dem technischen Fortschritt Hand in Hand.

Entscheidende Schritte auf dem Weg zu einer Physik der Wärme waren die Entwicklung von Methoden zur Messung der Temperatur, die Entdeckung der Gasgesetze, die Vorstellung von Wärme als einer Größe mit Substanzcharakter und die Erforschung des Zusammenhangs zwischen Wärme und Arbeit.

Abb. 1.1 Stehende Einzylinderdampfmaschine der Silbermine „Alte Elisabeth" in Freiberg (Sachsen). Die Maschine wurde 1848 nach dem Watt'schen Patent gebaut und hatte eine Leistung von 12 PS

Die Schärfung der Begriffe „warm“ und „kalt“ zu einer Temperaturskala wurde von der Entwicklung erster sogenannter *Thermoskope* und *Thermometer* begleitet, die zunächst dem bloßen Nachweis einer Erwärmung dienten, aber zunehmend genaue Messungen erlaubten.

Bereits im ägyptischen Alexandria hatte man die Tatsache gekannt und genutzt, dass sich Luft bei Wärmezufuhr ausdehnt. Der wesentliche Fortschritt bei der Messung von Temperaturen wurde durch den Übergang zum geschlossenen Flüssigkeitsthermometer möglich. Er wurde wohl zunächst bei den Untersuchungen in der florentinischen Akademie vollzogen und wird *Ferdinand II.*, Herzog von Toskana, zugeschrieben. Abgeschlossen hat ihn später um 1700 der Danziger Physiker *Daniel Fahrenheit* (1686–1736).

Fahrenheits Temperaturskala

Um negative Temperaturen möglichst zu vermeiden, legte Fahrenheit den Nullpunkt seiner Temperaturskala auf die niedrigste Temperatur fest, die er im strengen Winter 1708/09 in Danzig feststellen konnte: Sie lag bei $-17{,}8\,°\mathrm{C}$. Den Gefrierpunkt des Wassers legte er bei $32\,°\mathrm{F}$ fest. Für die Umrechung von Celsius- in Fahrenheit-Grade ergibt sich daraus die Formel

$$(\text{Fahrenheit}) = \frac{32}{17{,}8}(\text{Celsius}) + 32 \approx \frac{9}{5}(\text{Celsius}) + 32\,.$$

◀

Ausdehnungsgesetze von Gasen

Für das Studium der Ausdehnungsgesetze von Gasen wurde es wichtig, mit Luftpumpen den Gasdruck innerhalb weiter Grenzen ändern zu können. Den Zusammenhang zwischen dem Druck P eines Gases und seinem Volumen V untersuchte der irische Naturforscher *Robert Boyle* (1627–1692) um die Jahre 1660/1661. *Richard Townley* (1629–1707) wiederholte Boyles Versuche und erkannte das Gesetz, das wir heute in der Form $PV = \text{const}$ schreiben. Boyle veröffentlichte es im Jahre 1669 als *Townley'sches Gesetz*, und der französische Physiker *Edme Mariotte* (vermutlich 1620–1684) gab es 1676 ebenfalls an.

Die einfachen Volumenverhältnisse, in denen Gase zu Verbindungen zusammentreten, wurden im Jahre 1805 von dem eminenten deutschen Naturforscher *Alexander von Humboldt* (1769–1859) und dem französischen Physiker und Chemiker *Joseph Gay-Lussac* (1778–1850) anhand der Elektrolyse von Wasser in Sauerstoff und Wasserstoff ermittelt. In allgemeiner Form wurden sie 1808 von Gay-Lussac und dem englischen Naturforscher und Lehrer *John Dalton* (1766–1844) ausgesprochen.

Das Gesetz über die Abhängigkeit von Volumen und Druck eines Gases von seiner Temperatur wurde 1833 ebenfalls von Gay-Lussac entdeckt. Er fand, dass Druck und Volumen genügend verdünnter Gase bei sonst gleichbleibenden Bedingungen linear mit der Temperatur zunehmen, unabhängig davon, welche Gase er betrachtete. Ein wesentlicher Aspekt des gleichartigen Verhaltens vieler verschiedener Gase war aber schon in dem Gesetz der einfachen ganzzahligen Volumenverhältnisse bei Verbindungen von Gasen erkannt worden, also ebenfalls schon 1808. Der italienische Naturwissenschaftler *Amedeo Avogadro* (1776–1856) deutete es 1811, indem er postulierte, dass bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur in einem bestimmten Volumen eines Gases jeweils dieselbe Anzahl von Molekülen enthalten ist.

Wärmestoff und Wärmekapazität

Lange herrschte die Meinung vor, *Wärme* sei eine Substanz (*Caloricum* genannt), die von einem Körper auf einen anderen übergehen könne und dabei der Menge nach unverändert bleibe. Von einer Substanz ähnlich elementaren Charakters, dem sogenannten *Phlogiston*, wurde angenommen, dass es Körpern durch Erwärmung zugeführt werde und bei Verbrennung entweiche. Diese Meinung hat ihren Ursprung in der Erfahrung, dass Stoffe verschiedene *Wärmekapazitäten* haben: Ihre Temperatur erhöht sich bei der Zufuhr gleicher Wärmemengen um verschiedene Beträge.

Kalorimeter wurden schon ab der Mitte des 18. Jahrhunderts benutzt. Bereits 1760 wurden die Schmelzwärme des Eises und die Verdampfungswärme des Wassers von dem schottischen Chemiker *Joseph Black* (1728–1799) recht genau kalorimetrisch gemessen. Black war der Lehrer von *James Watt* (1736–1819). Ihm verdanken wir viele quantitative Begriffe der physikalischen Wärmelehre, wie z. B. Wärmemenge, spezifische Wärme, latente Wärme sowie Schmelz- und Siedetemperatur. Insbesondere erkannte Black, dass sich beim Erwärmen von Eis die Temperatur so lange nicht ändert, bis das Eis vollständig geschmolzen ist. Er schloss daraus, dass Temperatur und Wärme im Sinn einer Intensität und einer Quantität unterschieden werden müssen.

Kalorimeter

Kalorimeter vergleichen die aufgenommene Wärme mit bekannten Wärmemengen. Beispielsweise dient im Eiskalorimeter die Schmelzwärme von Wassereis als Vergleichsgröße. Anhand der Wärmemenge, die notwendig ist, um die Temperatur einer bestimmten Menge Wassers um einen bestimmten Betrag zu erhöhen, wurde die Kalorie (cal) als Einheit der Wärmemengen festgelegt. Sie wurde schließlich 1948 offiziell abgeschafft, lange nachdem man erkannt hatte, dass Wärme eine Form der Energie ist und daher in Joule gemessen werden kann. Dennoch wird sie heute noch an vielen Stellen verwendet. ◀

Mit seinen Untersuchungen widerlegte Black die zu seiner Zeit verbreitete Meinung, dass die spezifische Wärme für Körper mit gleichem Volumen proportional zu ihrer Masse und somit Dichte sein sollte. Black meinte allerdings, dass seine Messungen im Widerspruch zu einer Theorie der Wärme stünden, die Wärme durch Bewegung zu erklären suchte. Tatsächlich lieferte die kinetische Theorie erst 100 Jahre später mithilfe des Gleichverteilungssatzes (Abschn. 4.2) eine Antwort auf diese zunächst offengebliebene Frage, wie die Wärmekapazität von Gasen mit der kinetischen Theorie der Wärme in Einklang zu bringen wäre.

Wärme als Substanz

Die Vorstellung, Wärme sei eine unzerstörbare Substanz, die zwischen Körpern fließen könne, herrschte bis ins 19. Jahrhundert vor.

Wärme und Arbeit

Der uns heute wohlbekannte Zusammenhang zwischen Wärme und Arbeit wurde nur langsam aufgedeckt. Ausgehend von der Dampfkugel des griechischen Mathematikers und Ingenieurs *Heron*, der vermutlich im 1. Jahrhundert in Alexandria lebte, führte der Weg über die atmosphärische Maschine des deutschen Juristen, Physikers und Erfinders *Otto von Guericke* (1602–1686) und die Pulvermaschine des niederländischen Astronomen, Mathematikers und Physikers *Christiaan Huygens* (1629–1695) zur Dampfmaschine.

Der als Offizier, Politiker, Physiker und Erfinder tätige Amerikaner *Benjamin Thompson* (Graf von *Rumford*, 1753–1814) stellte um 1800 fest, dass ein Pferd in einer Stunde ungefähr 450 Kilokalorien (kcal) Wärme erzeugen kann. Offenbar hat Thompson seinem Pferd weniger zugemutet als der schottische Erfinder *James Watt* (1736–1819), der seinem Pferd eine größere Stärke zumaß: Mit einer Pferdestärke ($1\,\mathrm{PS} = 735{,}5\,\mathrm{W}$) kommt man in der Stunde auf 630 kcal. Thompson hatte sich zunächst die schwierige Aufgabe gestellt, das Gewicht der Wärmesubstanz zu bestimmen. In seiner Darlegung findet sich bereits der vorsichtige Hinweis, dass sich sein negatives Resultat leicht verstehen ließe, wenn die Wärme nicht als Substanz, sondern als Folge innerer Bewegungen angesehen würde.

Der wundeste Punkt der Substanztheorie der Wärme war jedoch ihr Unvermögen, auf einfache Weise die Wärmeerzeugung durch Reibung zu erklären. Eine Erklärung ging davon aus, dass ein Körper bei Reibung seine Wärmekapazität verringert. Mit einer Untersuchung der beim Ausbohren von Kanonenrohren auftretenden Wärmeerscheinungen versuchte Thompson, der Wärmestofftheorie den Todesstoß zu versetzen. Aber obwohl Thompsons experimentelle Ergebnisse durchaus auf Anerkennung stießen, wurden sie noch zu Anfang des 19. Jahrhunderts auf der Grundlage der Vorstellung von einer Wärmesubstanz zu deuten versucht.

Die theoretischen Grundlagen der Thermodynamik wurden schließlich in nur drei Jahrzehnten zwischen 1822 und 1851 gelegt. Diese Entwicklung begann mit dem französischen Mathematiker und Physiker *Jean Baptiste Joseph Fourier* (1768–1830), der 1822 in seinem Buch *Analytische Theorie der Wärme* die Wärmeleitung mathematisch behandelte (Fourier 1955). Ziel seiner Untersuchungen war es, die an verschiedenen Punkten eines Körpers von Thermometern angezeigten Temperaturen und deren zeitliche Änderung zu berechnen. Um die dabei auftretenden Gleichungen zu lösen, schuf er die Fourier-Transformation (Bd. 2, Abschn. 3.1).

Fouriers Untersuchungen kommt für den Fortschritt sowohl der Mathematik als auch der Physik eine grundlegende Bedeutung zu. In Einklang mit der vorherrschenden Meinung vertrat jedoch auch er die Ansicht, dass Wärme ein unveränderlicher Stoff sei. Dieser *Wärmestoff* sollte eine gewichtslose oder zumindest sehr leichte, unsichtbare und unzerstörbare Substanz sein – ein wahrhaftig sehr eigenartiger Stoff, der an den Äther erinnert, der als Trägersubstanz elektromagnetischer Wellen angenommen wurde. Würde der Wärmestoff einem Körper zugefügt, dann erhöhte sich seine Temperatur und sein Zustand änderte sich. Neben diese Ansicht trat allmählich eine andere Vorstellung, der zufolge die Temperatur eines Körpers ein Ausdruck der Bewegung seiner kleinsten Bestandteile ist.

Wärme und Arbeit in Kreisprozessen

Der entscheidende Fortschritt gelang dem französischen Ingenieur und Physiker *Nicolas Léonard Sadi Carnot* (1796–1832; Abb. 1.2) mit seiner nur 45-seitigen Abhandlung *Betrachtungen über die bewegende Kraft des Feuers und die zur Entwickelung dieser Kraft geeigneten Maschinen* von 1824 (Carnot 1995). Außer dieser Arbeit hat Carnot nichts veröffentlicht. Acht Jahre nach der Veröffentlichung seines Büchleins erkrankte er an Scharlach und starb während einer Cholera-Epidemie in Paris im Alter von nur 36 Jahren.

Carnot zufolge wird Arbeit verrichtet, wenn der hypothetische Wärmestoff von höherer zu tieferer Temperatur herabsinkt. Im Idealfall ist die dergestalt vom Wärmestoff gelieferte Arbeit proportional zur Temperaturdifferenz geteilt durch die Endtemperatur. Carnots These von der Unzerstörbarkeit der Wärme, in welcher Gestalt auch immer diese auftreten möge, ist zwar nicht korrekt, doch seine weiteren Aussagen sind richtig und weisen bereits den Weg zum zweiten Hauptsatz der Thermodynamik. In Carnots Nachlass findet sich auch die These bekräftigt, dass die Temperatur eines Körpers ein Ausdruck innerer Bewegungsenergie sei. Ohne Begründung gibt er dort auch an, dass die Wärmemenge einer Kilokalorie gleichwertig zu einer Arbeit von 3628,5 J sei, und schlägt vor, wie diese Gleichwertigkeit zu messen wäre.

Abb. 1.2 Nicolas Léonard Sadi Carnot (1796–1832), © Leemage/picture alliance

Carnots Arbeit wurde 1834 von dem französischen Physiker und Ingenieur *Benoît Paul Émile Clapeyron* (1799–1864) aufgenommen. Clapeyron brachte Carnots Aussagen in eine mathematische Form, und zwar schon in diejenige, in der heute noch der *Carnot'sche Kreisprozess* in der Physik beschrieben wird. Der Carnot'sche Kreisprozess ist befreit vom Wärmestoff und dessen Unzerstörbarkeit. An die Stelle des Wärmestoffs trat die Energie. Jedem Körper, beispielsweise einem Dampf oder einem Gas, wird unter definierten Bedingungen eine ganz bestimmte *innere Energie* zugeschrieben. Diese wird somit als eine eindeutige Eigenschaft des Zustands eines Körpers angesehen. Sie kann sich infolge einer Erwärmung oder Abkühlung des Körpers ändern oder indem an dem Körper Arbeit verrichtet wird.

Energieumwandlungen und der erste Hauptsatz

Diese Überlegungen nahmen vorweg, was heute im ersten Hauptsatz der Thermodynamik formuliert wird. Dieser Hauptsatz kann als eine Definition der Wärme angesehen werden. Er setzt die *Änderung* der inneren Energie eines Körpers und die vom oder am Körper verrichtete *Arbeit* einer *Wärmeänderung* gleich. Damit wurde das entscheidende Problem der Wärmestofftheorie aufgegeben, das in der Annahme bestanden hatte, man könne die Menge an Wärmestoff angeben, die in einem Körper enthalten sei. Indem der erste Hauptsatz ausdrücklich nur *übertragene* Wärmemengen angibt und sie durch verrichtete Arbeit und *Änderungen* der inneren Energie quantifiziert, verzichtet er auf absolute Angaben einer Wärmemenge, die dem Körper innewohnen könnte. Insbesondere erlaubt er damit auch, dass die insgesamt aufgenommene oder abgegebene Wärmemenge beim Übergang von einem Zustand eines Körpers in einen anderen davon abhängen kann, *wie* der eine in den anderen Zustand übergeht.

Die Unterscheidung von Wärme und Arbeit werden wir in den Abschn. 2.1 und 4.2 genauer betrachten, wenn wir die thermodynamischen Größen physikalischer Systeme mit der Physik ihrer mikroskopischen Freiheitsgrade in Beziehung setzen.

Innere Energie

An die Stelle des Wärmestoffs trat um die Mitte des 19. Jahrhunderts die innere Energie. Sie wird als eine Größe aufgefasst, die den thermischen Zustand eines Körpers kennzeichnet. Die innere Energie kann durch zu- oder abgeführte Wärme verändert werden oder dadurch, dass Arbeit am oder vom Körper verrichtet wird.

Dieser entscheidende konzeptionelle Schritt führte zu einem der drei Axiome, die der heutigen Thermodynamik zugrunde liegen. Als kennzeichnend für den thermischen Zustand eines Körpers wurde nun nicht mehr sein Gehalt an einem schwer fasslichen Wärmestoff angesehen, sondern seine innere Energie, die später als Ausdruck des Bewegungszustands seiner mikroskopischen Bestandteile gedeutet wurde. Die innere Energie wird als eine Größe angesehen, die durch den makroskopisch charakterisierbaren Zustand eines Körpers eindeutig vorgegeben ist. Wenn ein Körper von einem Zustand in einen anderen übergeht, kann seine innere Energie zu Beginn und am Ende dieses Vorgangs lediglich von diesen Zuständen abhängen, nicht aber davon, auf welche Weise der Körper aus dem einem in den anderen Zustand überführt wurde.

Im Gegensatz dazu erweist sich die Wärmemenge als *abhängig vom Weg*, auf dem der Übergang in einen betrachteten Zustand erfolgt. Damit wird es ebenso unmöglich, sinnvoll davon zu sprechen, der Körper enthalte eine bestimmte Menge Wärme, wie es unsinnig wäre zu sagen, im Körper stecke eine bestimmte Arbeit. Wärme und Arbeit sind demnach keine Eigenschaften eines thermischen Zustands mehr. Stattdessen charakterisieren sie eine Form des *Energieaustauschs* zwischen zwei Körpern. Damit werden Kreisprozesse gedanklich erst möglich, in denen sich ein Körper auf einem Weg von seinem Ausgangszustand entfernt und auf einem anderen dorthin zurückkehrt. Die vom Körper aufgenommene oder abgegebene Wärme und die von oder an ihm verrichtete Arbeit werden sich in der Regel auf beiden Wegen unterscheiden. Damit wird einsehbar, wie in periodisch ablaufenden Prozessen Wärme in mechanische Arbeit umgewandelt werden kann, wie also Wärmekraftmaschinen physikalisch gedeutet und verstanden werden können.

https://www.springer.com/9783662561133

Theoretische Physik 4 | Thermodynamik und Statistische Physik
Bartelmann, M., Feuerbacher, B., Krüger, T., Lüst, D., Rebhan, A., Wipf, A.
1. Aufl. 2018, XXII, 248 S. 79 Abb., 255 Abb. in Farbe.
ISBN 978-3-662-56113-3