

3. Teil: W ä r m e

Thermodynamik – kinetische Theorie der Wärme – statistische Mechanik

Im dritten Teil des Lehrgangs behandeln wir die Physik der *Vielteilchensysteme*. Beispiele von Vielteilchensystemen sind makroskopische Mengen von Materie (Gase, Flüssigkeiten, Festkörper). Da es sich hier um Systeme mit enormen Teilchenzahlen handelt (1 Mol hat 6×10^{23} Atome!) brauchen wir grundsätzliche *neue Methoden*, um Vorhersagen über das Verhalten solcher Systeme zu machen (wir können nicht 10^{24} Newtonsche Bewegungsgleichungen lösen – sogar wenn uns ein Super-Computer zur Verfügung stehen würde, denn wir kennen die Anfangsbedingungen der vielen Teilchen nicht).

Um die Bedeutung der uns heute zur Verfügung stehenden Disziplinen zur Behandlung von Vielteilchensystemen, nämlich der *Thermodynamik* und der *statistischen Mechanik*, und die Relation zwischen ihnen, besser verstehen zu können, ist ein kurzer Blick auf die historische Entwicklung der *Wärmelehre* nützlich [Roger G. Newton, “Sternstunden der Physik”, Birkhäuser (1995)].

Joseph Black hat 1760 die “*kalorische Theorie*” postuliert. Danach ist die Wärme eine *unzersetzbare Flüssigkeit*, die die mikroskopisch kleinen Zwischenräume aller Körper (fest flüssig oder gasförmig) ausfüllt. Diese Flüssigkeit hat das innere Bestreben, von Systemen hoher Temperatur zu denen tiefer Temperatur zu fließen – ähnlich dem Wasser am Abhang, das von hohen zu tiefen Stellen fließt. Die kalorische Theorie war in den folgenden Jahrzehnten vor allem in England sehr verbreitet. Um 1800 kam die *kinetische Theorie der Wärme* auf, die eine ganz andere Vorstellung über das Wesen der Wärme beinhaltet. *Benjamin Thompson* (Graf Rumfort) hat (1800) bemerkt, dass beim Bohren von Kanonenrohren enorme Wärmemengen entstehen. Daraus schloss er, dass die Wärme eine Art Schwingungsbewegung der Bestandteile des Körpers sein müsse. *Humphrey Davy* kam 1805 zum gleichen Schluss, als er zwei Eisstücke gegeneinander rieb und zum Schmelzen brachte. Allerdings war man sich nicht immer einig darüber, *was* dabei eigentlich schwingt. Ein sehr früher Beitrag zur kinetischen Theorie der Wärme stammt von *Daniel Bernoulli*, der schon 1738 vermutet, dass der von einem Gas ausgeübte Druck von den Impulsen seiner sich schnell bewegenden Moleküle herrührt, wenn diese auf die Behälterwände prallen. (Mit dieser Vorstellung waren jene nicht einverstanden, die annahmen, das Gas sei dem Festkörper ähnlich, und die Wärmebewegung rühre von kleinen Schwingungen her.) Durch Ihre unübersehbaren Erfolge hat sich die kinetische Theorie der Wärme heute klar etabliert. Die kalorische Theorie der Wärme musste verworfen werden, als sich herausstellte, dass Wärme in andere Energieformen verwandelbar ist.

Ein wichtiges Ereignis – sowohl (indirekt) für die Wissenschaft und besonders für die Entwicklung der menschlichen Zivilisation – war der erste Bau einer *Dampfmaschine* durch *James Watt* (1765). Die Maschine realisierte die Umwandlung von *Wärme* in *mechanische Arbeit*. Diese Entwicklung löste die industrielle Revolution in Europa und Amerika aus, mit weitreichenden wirtschaftlichen und sozialen Konsequenzen. Auf der wissenschaftlichen Seite wurden die Fragen über das Wesen der Wärme und ihrer Umwandlung in mechanische und elektrische Energie neu gestellt und in einen anwendungsorientierten Zusammenhang gebracht. Die Wissenschaft, die sich mit Wärme, Energieerhaltung und Umwandlungen verschiedener Formen der Energie beschäftigt, heisst *Thermodynamik* (15. und 16. Kapitel). Ihr primäres Studienobjekt war zunächst die Wärmekraftmaschine. In der Folge entwickelte sich die Thermodynamik hin zu einer allgemeinen Theorie über das Energieverhalten *beliebiger* Vielteilchensysteme. Die Gesetze der Thermodynamik (15. und 16. Kapitel) erlauben uns, allgemeine Aussagen zu machen über die Eigenschaften *aller* Vielteilchensysteme – im (thermodynamischen) Gleichgewichtszustand – *ohne* ihre mikroskopischen Eigenschaften im Detail zu kennen. Im thermischen Gleichgewicht ist das System durch wenige, makroskopisch messbare Grössen, die sog. *Zustandsvariablen* charakterisiert, z.B. Druck, Temperatur, Volumen, etc. Die Thermodynamik etabliert allgemeine Relationen zwischen makroskopisch messbaren Grössen des Vielteilchensystems.

Im Gegensatz zur Thermodynamik basiert die *kinetische Theorie der Wärme* (14. Kapitel) auf einer *mikroskopischen* Betrachtungsweise des Vielteilchensystems. Wir machen ein *mechanisches Modell* für die Bestandteile des Systems und berechnen etwa die Zustandsvariablen durch Mittelung, als Funktion der Eigenschaften der Bestandteile (Beispiel: Billardkugel-Modell einatomiger Gase). Die kinetische Theorie der Wärme gibt Aufschluss über die atomaren Eigenschaften der Vielteilchensysteme.

Die *statistische Mechanik* ist eine Weiterentwicklung der kinetischen Theorie der Wärme, die in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhundert erschaffen wurde. Die Anregungen kamen u.a. von den Untersuchungen von *Rudolf Clausius* über die Zusammenstösse der Moleküle in Gasen. Die Hauptarbeiten zur Begründung der statistischen Mechanik stammen von *Ludwig Boltzmann*, *James Clerk Maxwell* und *Josiah Willard Gibbs*. Das Problem der fehlenden Information über die Positionen und Geschwindigkeiten der Bestandteile des Vielteilchensystems wurde durch *Wahrscheinlichkeitsaussagen* bezüglich aller möglichen mikroskopischen Konstellationen der Teilchen gelöst. Die Entwicklung der statistischen Mechanik war erschwert, weil namhafte Physiker immer wieder Zweifel an der Grundhypothese, nämlich der atomistischen Struktur der Materie, äusserten. Erst 1905 verstummten die letzten Zweifler, als *Albert Einstein* bewies, dass die *Brownsche Bewegung* (Abschnitt 13.1) eine direkte Manifestation der Stösse der Flüssigkeitsmoleküle ist.

Die statistische Mechanik führt zu einem vertieften Verständnis und zu einer Verallgemeinerung der Begriffe und Postulate der Thermodynamik, und verankert diese mit den

mikroskopischen Eigenschaften der Vielteilchensysteme. Die grosse Bedeutung der Thermodynamik, die in der Einfachheit und Klarheit ihrer Relationen und Konzepte besteht, wird durch die statistische Mechanik in keiner Weise relativiert.