

4. Ausgewähltes zur Thermodynamik, soweit sie für Max Plancks Weg zur Quantentheorie entscheidend war

4.1 Historisches



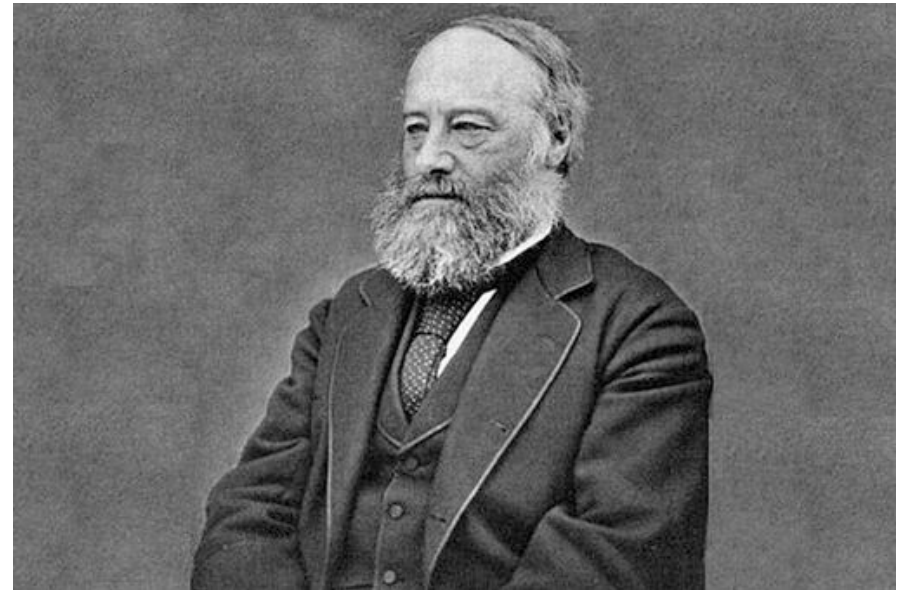
Julius Robert Mayer (1814 - 1878)

Arzt, formuliert als Erster den **Energieerhaltungssatz**.

16. Juni 1841: „Über die quantitative und qualitative Bestimmung der Kräfte“. (*Kraft meint hier den modernen Energiebegriff.*) Diese Abhandlung schickt er an Poggendorffs Annalen der Physik. Sie wird aber nie veröffentlicht, man findet sie schließlich im Nachlass Poggendorffs.

Brief v. 24. Juli 1841 an Carl Baur in Tübingen: „ ... auch sie [die Kräfte] sind wie die Substanz unzerstörbar, auch sie kombinieren sich miteinander, verschwinden somit in ihrer alten Form (werden qualitativ Null) und treten dafür in einer neuen auf. Der Zusammenhang der ersten und der zweiten Form ist ebenso wesentlich als der von Wasserstoff und Sauerstoff und Wasser. Die Kräfte sind Bewegung, Elektrizität und Wärme. ... Wenn Bewegung abnimmt und aufhört, so bildet sich immer ein dem verschwindenden Kraft- (Bewegungs-) Quantum genau entsprechendes Quantum von Kraft mit anderer Qualität, namentlich also Wärme.“

31. März 1842, eingesandt an Justus von Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie:
„Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur“. Veröffentlicht am 31. Mai 1842.
„ ... Unter Anwendung der aufgestellten Sätze auf die Wärme- und Volumenverhältnisse der Gasarten findet man ..., daß dem Herabsinken eines Gewichtsteiles von einer Höhe von circa 365 m die Erwärmung eines gleichen Gewichtsteiles Wasser von 0° auf 1° entspreche.“
Damit gibt Robert Mayer als erster ein **mechanisches Wärmeäquivalent** an.



James Prescott Joule (1818 – 1889)

Wasser wird in einem Kalorimeter durch mechanische Energie gerührt: ein Rührwerk treibt ein herabsinkendes Gewicht an. Joules' Ergebnis: 4,16 Joule erhöhen die Temperatur von 1 g Wasser um 1°.

Philosophical Magazine 31, 173 (1847); 35, 533 (1849).



Rudolf Clausius (1822 –1888)

24. April 1865, Vortrag in der Naturforschenden Gesellschaft zu Zürich:
„Über verschiedene für die Anwendung bequeme Formen der Hauptgleichungen
der mechanischen Wärmetheorie“.

Annalen der Physik und Chemie. Band CXXV. 1865 No. 7.

„ ... Sucht man für S einen bezeichnenden Namen, so könnte man ... sagen, sie sey
der Verwandlungsinhalt des Körpers. ... so schlage ich vor, die Größe S die
Verwandlung, die Entropie des Körpers zu nennen.“

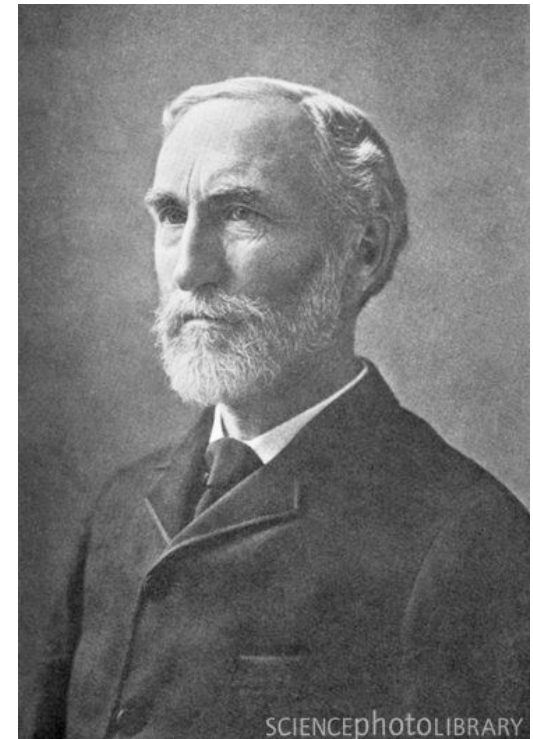


James Clerk Maxwell (1831 – 1879)

Elektrodynamik, Maxwellsche Feldgleichungen.

Mitbegründer der Kinetischen Gastheorie:

1859: Die Geschwindigkeitsverteilung von Gasmolekülen im thermischen Gleichgewicht wird durch ihre Temperatur bestimmt.



Josiah Willard Gibbs (1839 – 1903)

leitet die Verteilungsfunktion für das thermische und chemische Gleichgewicht ab.

Ludwig Boltzmann (1844 – 1906)

Mitbegründer der Kinetischen Gastheorie.

Statistische Entropie: $S = k \ln W$.

Boltzmann-Gleichung zur Beschreibung irreversibler Prozesse. Um dabei Irreversibilität zu bekommen, müssen chaotische Anfangsbedingungen vorausgesetzt werden.



4.2 Erster und Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

Alle Prozesse in der Mechanik, in der Elektrodynamik, ganz allgemein in Natur und Technik sind immer mit Reibung, mit Dämpfung verbunden. Das hat zur Folge, dass im Ablauf eines Prozesses die Summe der auftretenden kinetischen und potentiellen Energie nicht erhalten ist. Die Forderung der Energieerhaltung für abgeschlossene Systeme macht es nötig, bei einer gesamten Energiebilanz die auftretende Wärme zu berücksichtigen. Kommt zu den mechanischen und elektromagnetischen Energieformen die Wärme hinzu, gilt der Energieerhaltungssatz:

I. Hauptsatz der Thermodynamik: Energieerhaltung:

In einem abgeschlossenen System bleibt die Summe aus Wärmeenergie und mechanischer oder sonstiger Energie konstant.

Energieerhaltung

U: innere Energie

Q: Wärme

W: mechanische Arbeit und sonst noch auftretende äquivalente Energieformen

Erster Hauptsatz:

$$U = Q + W$$
$$dU = dQ + dW \quad (\text{differentielle Form})$$

Festlegung: Wird die Wärme Q dem System zugeführt, oder wird die Arbeit W am System geleistet, dann werden diese Größen **positiv** verrechnet.

Wird Q an die Umgebung abgegeben, oder wird W an der Umgebung geleistet, dann werden die Größen **negativ** verrechnet.

Mechanische Energie lässt sich vollständig in Wärme umwandeln. Dieser **Prozess** ist aber nicht vollständig umkehrbar, er ist **irreversibel**. Bei der Verbrennung eines Stücks Holz entstehen Asche, Verbrennungsgase und freiwerdende Energie. Fügen wir alle Verbrennungsreste sorgfältig wieder zusammen, entsteht das ursprüngliche Holz nicht wieder spontan. Filmten wir den Verbrennungsvorgang, können wir klar sagen, wann der Film vorwärts und wann er rückwärts läuft.

Kommen zwei Körper unterschiedlicher Temperatur miteinander in Wärmekontakt, fließt Wärmeenergie vom Körper höherer Temperatur zum Körper niedrigerer Temperatur. Beide Körper zusammen streben einem gemeinsamen Wärmegleichgewicht entgegen. Es stellt sich eine Ausgleichstemperatur ein, die zwischen den beiden Anfangstemperaturen liegt. Dieser Prozess ist nicht umkehrbar, ist irreversibel: Der spontane Ablauf des umgekehrten Vorgangs ist nie beobachtet worden.

Auch die Diffusion, bei der sich beispielsweise zwei Gase oder zwei Flüssigkeiten vermischen, ist ein irreversibler Vorgang. Sind die beiden Komponenten homogen vermischt, ist eine spontane Entmischung nie beobachtet worden.

Die Irreversibilität unterscheidet zwischen Vergangenheit und Zukunft. Sie versieht die Zeit mit einer Richtung, mit einem „Pfeil“: Der „Zeitpfeil“ zeigt von der Vergangenheit in die Zukunft.

2. Hauptsatz der Thermodynamik:

Die Richtung irreversibler Prozesse kann nicht ohne Arbeitsverrichtung von außen umgekehrt werden.