

KLEINE

NATURWISSENSCHAFTLICHE  
BIBLIOTHEK

PHYSIK

A. S. KOMPANEJEZ

*Statistische Gesetze  
in der Physik*



**KLEINE NATURWISSENSCHAFTLICHE BIBLIOTHEK**

**Reihe Physik • Band 17**

# **STATISTISCHE GESETZE IN DER PHYSIK**

**Von**

**A. S. KOMPANEJEZ**

**Mit 31 Abbildungen**



**BSB B.G. TEUBNER VERLAGSGESELLSCHAFT**

**1972**

**А. С. Компанеец, Законы физической статистики**

**Erschienen im Verlag „НАУКА“, Moskau 1970**

**Deutsche Übersetzung: M. Unger, Leipzig**

**Wissenschaftliche Redaktion: Dr. K. Unger, Leipzig**

**VLN 294-375/37/72 · ES 18 B 1**

**Copyright 1972 by BSB B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig**

**Printed in the German Democratic Republic**

**Satz: GG Interdruck Leipzig**

**Druck und buchbinderische Verarbeitung: Offizin Andersen Nexö, Leipzig III/18/38**

## **Aus dem Vorwort der russischen Ausgabe**

Die Thermodynamik ist neben der modernen Elektrizitätslehre eine der größten geistigen Leistungen der Menschheit im 19. Jahrhundert. Diese beiden Gebiete der Physik haben die moderne Technik begründet. Aber während jeder Schüler im Physikunterricht die Grundgesetze der Elektrizitätslehre erlernt, wird die Thermodynamik nur in geringem Maße behandelt. Sie ist auch nicht in allen Lehrbüchern der Physik genügend klar und exakt dargelegt.

Deshalb erscheint es notwendig, ein allgemeinverständliches Buch über die Thermodynamik und die statistische Physik vorzulegen. Als Leser sind sowohl an der Physik interessierte Laien als auch Studenten angesprochen, die die Thermodynamik nach Lehrbüchern erlernt haben, in denen dieser Abschnitt nicht umfassend genug behandelt wird.

Dieses Buch soll auch unter anderem vor jeglicher irreführender „Phantasterei“ warnen. Es ist jedoch nicht unser Hauptziel, eine Schrift gegen jene zu verfassen, die auch heute noch die Richtigkeit der Grundgesetze der Thermodynamik anzweifeln. Was ein breiter Leserkreis über diesen Problemkreis der Physik wissen muß, soll möglichst systematisch dargelegt werden.

Die größte Schwierigkeit dabei besteht in der Notwendigkeit, Begriffe der höheren Mathematik bei der Formulierung der Grundlagen heranziehen zu müssen. Hier wurde ein Kompromiß gewählt und von einer populärwissenschaftlichen Darlegung der Physik, wie sie sonst üblich ist, abgegangen. Wo es möglich war, mit einfachen mathematischen Ableitungen auszukommen, sind diese angeführt. Der Zehn-

klassenabschluß dürfte zu deren Verständnis ausreichend sein. Auch die Darlegung von Gedankengängen der Infinitesimalrechnung wird nur mit den Mitteln der Elementarmathematik durchgeführt.

Im Unterschied zu einem Lehrbuch ist in diesem Buch vieles relativ aufgelockert geschrieben. Sein Ziel ist es, das Wichtigste darzulegen und es anhand von Beispielen verständlich zu machen. Beispiele, die nicht übergangen werden sollten, aber im Detail schwierig zu erklären sind, wurden nur erwähnt oder sehr allgemein behandelt.

*A. Kompanejev*

## **Inhalt**

|                                                                    |     |
|--------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Mechanik und Statistik .....                                    | 7   |
| 2. Die Verteilung der Moleküle bezüglich ihrer Geschwindigkeiten . | 19  |
| 3. Die Verteilung der Moleküle bezüglich ihrer Energien .....      | 28  |
| 4. Wärme und Arbeit                                                | 37  |
| 5. Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik .....                    | 46  |
| 6. Entropie .....                                                  | 56  |
| 7. Die statistische Erklärung der Entropie .....                   | 63  |
| 8. Warum ist der Himmel blau? .....                                | 73  |
| 9. Die Annäherung an das Gleichgewicht .....                       | 81  |
| 10. Chemische Reaktionen                                           | 97  |
| 11. Die Kinetik der Kernreaktionen .....                           | 106 |
| 12. Die Thermodynamik der Strahlung                                | 115 |
| 13. Die Statistik der Strahlung                                    | 126 |
| 14. Das Bose-Gas und das Fermi-Gas .....                           | 144 |



# 1. Mechanik und Statistik

Wieviel Menschen stellen eine Menge dar? Hätte das Boyle-Mariottesche Gesetz vor *Newton* gefunden werden können? Der Druck. Das Zurückprallen von Molekülen an einer Wand. Wieviel Moleküle stoßen in der Zeiteinheit an eine Wand? Mittelwerte. Der erste Versuch einer Temperaturdefinition. Die Thermometer-Substanz. Die Clapeyronsche Gleichung. Mit welcher Geschwindigkeit bewegen sich die Moleküle? Temperatur in Energieeinheiten ausgedrückt. *Bernoulli* über die Natur der Wärme.

Wieviel Menschen stellen eine Menge dar? Besser wäre es zu fragen: Unter welchen Umständen stellen Menschen eine Menge dar? Wenn sie sich an einer engen Tür zusammengedrängt haben, bezeichnet man sie natürlich als eine Menge, aber nicht, wenn sie sich in einer Reihe aufgestellt haben. Eine Kompanie Soldaten, die in Reih und Glied gehen, ist offensichtlich keine Menge, aber wenn die Kompanie aufgelöst ist und ein gemeinsames Kommando fehlt, kann sie auch eine Menge darstellen.

Es hat keinen Sinn, hier eine genaue Definition für dieses Alltagswort zu suchen, das eher eine Situation ausdrückt als einen Zahlbegriff. Wichtig ist, daß sich ein Marschblock oder eine Reihe von einer Menge vor allem durch die Ordnung unterscheidet. Sie ist das Hauptmerkmal, das die Gesamtheit mehr oder weniger gleichartiger Objekte charakterisiert.

Es ist offenbar, daß in einem Marschblock mehr Ordnung herrscht als in einer Reihe und in einer Reihe mehr als in einer Menge. In einer Menge sind auch verschiedene, gegebenenfalls spontane Abstufungen der Ordnung, die von äußeren Bedingungen abhängen, möglich. Auf dem Trödelmarkt ist jeder mit seiner eigenen Angelegenheit beschäftigt, aber wenn es anfängt zu regnen oder eine Razzia beginnt, werden alle etwa dasselbe tun.

Den Begriff der Ordnung, der in bezug auf eine große Gesamtheit entsteht, gibt es nicht nur in der Welt der gesellschaftlichen Erscheinungen, sondern auch in der Physik.

Physikalische Gesetzmäßigkeiten, die in großen Ansammlungen gleichartiger Objekte, z. B. von Atomen oder Molekülen, auftreten und auch nur hierfür sinnvoll sind, bezeichnet man als *statistisch*. Sie haben alle mehr oder weniger Näherungscharakter, aber die Genauigkeit der Annäherung kann immer bestimmt werden. Bei leblosen Objekten, wo jedes vorsätzliche Verhalten ausgeschlossen ist, werden die statistischen Gesetzmäßigkeiten am besten offenbar. Hierbei entfällt der psychologische Faktor, den man bei gesellschaftlichen Erscheinungen nicht quantitativ erfassen kann.

Die Atome oder Moleküle, aus denen ein Gas besteht, sind das beste Beispiel unregelmäßiger Gesamtheiten gleichartiger Objekte. Das Wort „Gas“ selbst kommt von „Chaos“. Derjenige, der im 17. Jahrhundert dem Gas seinen Namen gegeben hat, stützte sich intuitiv auf die atomaren Vorstellungen der Alten. Anfangs rein spekulativ, bewies der Atomismus seine erstaunliche Fruchtbarkeit, lange bevor die Physik die reale Existenz einzelner Atome und Moleküle bestätigt hatte.

Noch im 17. Jahrhundert wurde das berühmte *Boyle-Mariottesche Gesetz* experimentell aufgestellt: Für eine gegebene Gasmasse ist das Produkt aus Druck und Volumen bei gleichbleibender Temperatur konstant.

*Daniel Bernoulli* konnte dieses Gesetz, ausgehend von atomistischen Vorstellungen vom Gas, bereits im Jahre 1730 theoretisch ableiten. So wurde zum ersten Male in der Physik aus dem Chaos die Ordnung geboren. *Bernoulli* bestimmte die Wissenschaft, wie ihre weitere Entwicklung zeigt, für höchstens 130 Jahre. Jedoch konnte er das nach ihm genannte Theorem zu jener Zeit bereits theoretisch aufstellen. Kein Genie hätte, sagen wir, im Jahre 1530 zu denselben Resultaten kommen können, es sei denn, es hätte die Grundgesetze der Mechanik vor *Newton* gefunden (das wäre schwerlich möglich gewesen, da sich *Newton* auf die nicht lange vor ihm entdeckten astronomischen Gesetze *Keplers* stützte).

Die grundlegende Behauptung der Mechanik *Newtons*, daß die Kraft gleich der Masse, multipliziert mit der Beschleunigung ist, gehört zu den elementaren Gesetzen der Physik. Man kann es relativ einfach auf die Bewegung isolierter Körper anwenden, z. B. auf die Bewegung der Planeten um die Sonne.

Das Boyle-Mariottesche Gesetz ist nicht elementar, sondern statistisch, und bezieht sich nur auf eine große Gesamtheit von Teilchen: auf das Gas, das aus Atomen besteht. *Bernoulli* konnte als erster die Brücke vom elementaren Gesetz zum statistischen schlagen. Wir wollen seine bemerkenswerten Schlußfolgerungen wiederholen.

Das zweite Newtonsche Gesetz wurde eben in vereinfachter Formulierung wiedergegeben. Jetzt müssen wir es für die weitere Verwendung etwas abändern. Wir werden die Größe des Produkts aus Masse und Beschleunigung auf andere Art ausdrücken. Es ist bekannt, daß 1. die Beschleunigung die Veränderung der Geschwindigkeit in der Zeiteinheit ist; 2. die Masse bei der Bewegung konstant ist (in der Mechanik *Newtons*). Folglich ist die Masse, multipliziert mit der Veränderung der Geschwindigkeit, gleich der Veränderung der Größe des Produkts von Masse und Geschwindigkeit.

Dasselbe kann man leichter als mit Worten in einer Formel ausdrücken. Das ist anschaulicher, als quantitative Zusammenhänge in Form langer Sätze aufzuschreiben. Wenn die Veränderung der Geschwindigkeit  $v_2 - v_1$  ( $v_2$  Endgeschwindigkeit,  $v_1$  Anfangsgeschwindigkeit) ist und  $m$  die Masse, so gilt

$$m (v_2 - v_1) = mv_2 - mv_1.$$

Wir haben das zweite Newtonsche Gesetz umgeschrieben, indem wir einfach die Klammern aufgelöst haben.

Das Produkt  $mv$  hat in der Mechanik eine spezielle Bezeichnung: *Impuls*. Also kann man das zweite Newtonsche Gesetz so ausdrücken: Die Veränderung des Impulses eines Körpers in der Zeiteinheit ist gleich der wirkenden Kraft.<sup>1)</sup> Daraus kann man mühelos das Boyle-Mariottesche Gesetz ableiten.

Gehen wir jetzt zur Überlegung von *Bernoulli* über. Vor allem müssen wir fragen: Was ist Druck? Das ist die Kraft des Gases, die senkrecht auf die Oberfläche des Gefäßes einwirkt, bezogen auf eine Flächeneinheit. Folglich ist der Druck

---

<sup>1)</sup> Das entspricht der ursprünglichen Newtonschen Formulierung, die auch den Fall veränderlicher Masse einschließt (Anm. der Red. d. dt. Ausgabe).

— nach dem zweiten Newtonschen Gesetz — gleich der Änderung der senkrechten Komponente des Impulses aller Moleküle, die in der Zeiteinheit auf eine Flächeneinheit aufprallen. Weil es sehr viele Moleküle sind und diese sehr oft auf die Gefäßwand auftreffen, ist ihre Gesamtwirkung auf die Oberfläche einer kontinuierlich wirkenden Kraft vergleichbar. Diese Kraft ersetzt die mittlere Wirkung der einzelnen kleinen Stöße. Solch eine Beschreibung nennt man statistisch: Ort und Zeit des Aufpralls jedes Moleküls auf die Oberfläche sind absolut uninteressant, im Gegenteil, was in die Statistik eingeht, ist ihre Gesamtwirkung. Nur sie ist für die Praxis wichtig.

Trotzdem müssen wir mit der Betrachtung eines einzelnen Stoßes beginnen. Wenn das Molekül von der Gefäßwand zurückprallt, kehrt sich das Vorzeichen der senkrechten Komponente seiner Geschwindigkeit um: Das Molekül prallt mit derselben Geschwindigkeit zurück, mit der es aufgetroffen war. Das ist etwa vergleichbar mit dem Verhalten eines Tennisballes.

Die senkrechte Komponente der Geschwindigkeit des Moleküls vor dem Stoß sei  $v_1$  und nach dem Stoß  $v_2$ . Dann sind  $v_2$  und  $v_1$  von gleicher Größe und umgekehrtem Vorzeichen:  $v_2 = -v_1$ . Es gilt dann:

$$m (v_2 - v_1) = m (-v_1 - v_1) = -2mv_1.$$

Nach dem dritten Newtonschen Gesetz ist Wirkung gleich Gegenwirkung: Die Wand des Gefäßes, das das Gas enthält, empfängt von jedem Molekül einen Impuls von gleicher Größe und entgegengesetzter Impulsrichtung, d. h.  $2mv_1$ .

So verhält es sich bei einem einzelnen Stoß. Wieviel davon treffen in der Zeiteinheit auf die Flächeneinheit? Wir wollen in Gedanken auf einer Wand einen Zylinder errichten, der  $1 \text{ cm}^2$  Querschnitt hat und der senkrecht auf der Wand steht (Abb. 1). Im Mittel wird sich die Hälfte der Moleküle im Zylinder in Wandrichtung, die Hälfte in der Gegenrichtung bewegen. Das ist eine statistische Gesetzmäßigkeit, die für eine chaotische, ungeordnete Bewegung charakteristisch ist. Wir betrachten nur die Moleküle, deren senkrechte Bewegungskomponente gleich  $v_1$  ist. Es ist klar, daß in der Zeiteinheit nicht alle Moleküle aus dem unendlich langen Zylinder an die Wand gelangen können, sondern nur die, die sich

am Anfang in einem Abstand von der Wand befanden, der zahlenmäßig mit  $v_1$  übereinstimmt (s. Abb. 1). Die Moleküle, die weiter entfernt sind, können nicht dorthin gelangen. Das Volumen des Zylinders mit  $1 \text{ cm}^2$  Grundfläche und der Höhe  $v_1$  ist offensichtlich gleich  $v_1$ .<sup>1)</sup> Wenn es in einer

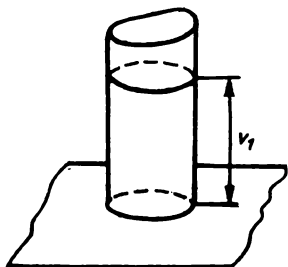


Abb. 1

Volumeneinheit  $n_1$  Moleküle gibt, die sich mit der Geschwindigkeit  $v_1$  bewegen, so ist die Gesamtzahl der in der Zeiteinheit auf die Wand auftreffenden Moleküle gleich  $\frac{1}{2} n_1 v_1$ . Der Faktor  $\frac{1}{2}$  steht hier, weil sich die Hälfte der Moleküle von der Wand wegbewegt. Jeder Stoß überträgt auf die Wand den Impuls  $2mv_1$ , so daß der Gesamtimpuls, der in der Zeiteinheit senkrecht auf die Flächeneinheit der Wand einwirkt,

$$\frac{1}{2} n_1 v_1 \cdot 2mv_1 = n_1 mv_1^2$$

beträgt. Nach dem zweiten Newtonschen Gesetz ist das auch gerade der Druck, der von den Molekülen verursacht wird, deren Geschwindigkeit in senkrechter Richtung auf die Wand gleich  $v_1$  ist. Wir bezeichnen ihn mit  $p_1$ . Dann ist der Druck aller Moleküle mit beliebiger Geschwindigkeit gleich

$$p = \Sigma p_1 = \Sigma mn_1 v_1^2$$

(das Zeichen  $\Sigma$  bezeichnet die Summe; hier wird die Summierung für alle Geschwindigkeitswerte durchgeführt).

---

<sup>1)</sup> Bei dieser Betrachtung wird bei Höhe  $v_1$  und Volumen  $v_1$  jeweils der reine Zahlenwert verstanden; selbstverständlich hat die Höhe die Maßeinheit cm und das Volumen die Maßeinheit  $\text{cm}^3$  (Anm. der Red. d. dt. Ausgabe).

Jetzt wollen wir die rechte Seite der erhaltenen Gleichung umformen. Bei dieser Gelegenheit wird der für das Weitere grundsätzlich wichtige Begriff des Mittelwertes definiert. Wir erinnern daran, wie ein Mittelwert allgemein bestimmt wird. Wenn in einem beliebigen Kollektiv ein Mitglied 500 Rubel und vier Mitglieder nur 100 Rubel im Monat verdienen, so ist ihr mittlerer Lohn keineswegs gleich  $(100 + 500) : 2 = 300$  Rubel. Er ist gleich dem Gesamtlohn, geteilt durch die Gesamtzahl der Mitglieder, d. h., der mittlere Lohn beträgt

$$\frac{4 \cdot 100 + 500}{5} = 180 \text{ Rubel.}$$

Der Mittelwert von  $v_1^2$  muß also folgendermaßen bestimmt werden:

$$(\overline{v_1^2})_{\text{mittel}} = \frac{1}{n} \sum n_1 v_1^2,$$

wobei  $n$  die Gesamtzahl der Moleküle in der Volumeneinheit ist. Damit man das Wort „mittel“ für die einzelnen Größen nicht zu schreiben braucht, setzt man sie üblicherweise in spitze Klammern:  $\langle v_1^2 \rangle$ .

Entsprechend der vorherigen Gleichung gilt

$$n \langle v_1^2 \rangle = \sum n_1 v_1^2.$$

Hieraus folgt der Druck  $p$  des Gases

$$p = nm \langle v_1^2 \rangle.$$

Schließlich ist die Zahl der Gasmoleküle in der Volumeneinheit  $n$  gleich der Gesamtzahl der Moleküle  $N$ , geteilt durch das Gasvolumen  $V$ :

$$n = \frac{N}{V}.$$

Wenn wir das in den Ausdruck für  $p$  einsetzen und beide Seiten der Gleichung mit  $V$  multiplizieren, erhalten wir die Beziehung

$$pV = Nm \langle v_1^2 \rangle.$$

Das ist eine Beziehung, die ihrer Form nach sehr an das Boyle-Mariottesche Gesetz erinnert. Das Produkt aus Volu-

men und Druck ist unter gewissen Bedingungen eine Konstante. Was sind das für Bedingungen? Wie bereits gesagt, die Konstanz der Temperatur. Folglich hängt der Wert  $\langle v_1^2 \rangle$  nur von der Temperatur des Gases ab.

Betrachten wir diesen Wert etwas eingehender. Der physikalische Sinn des Ausdruckes  $\langle v_1^2 \rangle$  ist offenbar, es ist der Mittelwert des Quadrats der Geschwindigkeitskomponente des Moleküls, die senkrecht zur Gefäßwand verläuft. Diese Größe soll aber nach Möglichkeit unabhängig von der gewählten Ausbreitungsrichtung ausgedrückt werden.

Deshalb ersetzen wir das Quadrat der absoluten Geschwindigkeit durch die Quadrate ihrer Komponenten in drei senkrechten Richtungen. Nach dem *Satz des Pythagoras* gilt (Abb. 2)

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2.$$

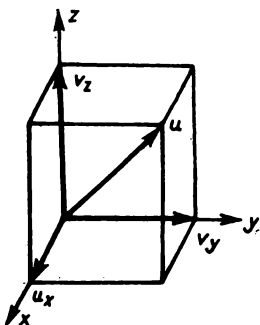


Abb. 2

Wir bilden den Mittelwert beider Seiten der Gleichung und finden

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle,$$

weil der Mittelwert der Summe gleich der Summe der Mittelwerte ist. Die Richtung der Koordinatenachsen ist ganz willkürlich gewählt, und die Moleküle bewegen sich chaotisch, weshalb die Mittelwerte der Quadrate der einzelnen Geschwindigkeitskomponenten übereinstimmen:

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle.$$

Folglich gilt

$$\langle v^2 \rangle = 3\langle v_x^2 \rangle.$$

Wenn die  $x$ -Achse senkrecht zur Gefäßwand liegt, gilt  $v_x = v_1$ . Anders gesagt, ist  $\langle v^2 \rangle = 3\langle v_1^2 \rangle$  oder

$$\langle v_1^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle.$$

Wenn wir das in die Gleichung einsetzen, die das Boyle-Mariottesche Gesetz ausdrückt, erhalten wir

$$pV = \frac{1}{3} Nm \langle v^2 \rangle.$$

Wir erinnern uns, daß die rechte Seite der Gleichung nur von der Temperatur abhängt. Hier kommen wir zu der heiklen Frage: Was ist Temperatur nun eigentlich? Die Definition der Temperatur als „Stufen der Erwärmung“ ist, so scheint es, sogar aus den Lehrbüchern für die Grundschule verschwunden. Ohne viel Umstände könnte man sagen: Die Temperatur ist eine Anzeige am Thermometer. Was ein Thermometer ist, erfahren wir nicht erst in der Schule, sondern sozusagen von den ersten Tagen unserer Existenz an (im Gegensatz zu Apparaten, die z.B. den Blutdruck messen). Aber so eine naive Kennzeichnung der Temperatur ist unzulänglich, obwohl sie einer Grundforderung an die Definition einer beliebigen physikalischen Größe entspricht: Sie zeigt die Methode, diese Größe zu messen.

Die Wahl des Stoffes, der in das Thermometerrohr gefüllt wird, ist ausgesprochen willkürlich. Quecksilber oder gefärbter Alkohol werden aus rein praktischen Erwägungen genommen. Natürlich sind  $0^\circ\text{C}$  und  $100^\circ\text{C}$  (Gefrierpunkt und Siedepunkt des Wassers bei atmosphärischem Druck) für beide Thermometer gleich. Aber die Skalenmitte oder  $50^\circ\text{C}$  auf dem Quecksilberthermometer entsprechen der Skalenmitte beim Alkoholthermometer nicht streng. Die beiden Skalen sind gleichmäßig in hundert Teile geteilt, jedoch unterscheiden sich die Gesetze der Wärmeausdehnung von Quecksilber und Alkohol ein wenig.

Man kann natürlich ein Alkoholthermometer nach einem Quecksilberthermometer eichen, d.h., man zeichnet auf dem Alkoholthermometer  $50^\circ\text{C}$  am Ende der Alkoholsäule dann an, wenn das Quecksilberthermometer genau  $50^\circ\text{C}$  anzeigt. Das bedeutet, daß das Quecksilber als Eichsubstanz für Thermometer fungiert. Die Willkür der Substanzwahl bleibt im Prinzip erhalten, aber nach gegenseitiger Übereinkunft wird die Definition allgemeingültig. In der Physik

gibt es drei allgemeingültige, aber willkürliche Maßeinheiten: das Zentimeter, das Gramm und die Sekunde. Ist wirklich noch eine weitere Maßeinheit, das Grad eines Quecksilberthermometers, nötig?

Die von uns gefundene Gleichung

$$pV = \frac{1}{3} Nm \langle v^2 \rangle$$

zeigt, daß eine prinzipielle Notwendigkeit für die vereinbarte Temperatureinheit nicht besteht. An Stelle des Quecksilbers kann ein bestimmter Stoff, das ideale Gas, benutzt werden, dem viele Gase mehr oder weniger ähnlich sind. Genauer gesagt, sind sie ihm um so ähnlicher, je geringer ihre Dichte ist. Bei der Ableitung des Boyle-Mariotteschen Gesetzes betrachten wir die Gasmoleküle als Massenpunkte, die kein eigenes Volumen haben und sich nicht in Wechselwirkung miteinander befinden. Das ist zwar nicht ausdrücklich besprochen, aber stillschweigend vorausgesetzt worden. Es ist klar, daß in einem stark komprimierten realen Gas einem einzelnen Molekül für die Bewegung ein Volumen zur Verfügung steht, das kleiner als das Gefäßvolumen ist, da sich die anderen Moleküle ebenfalls in diesem Gefäß befinden. Aber wie bereits gesagt, ist bei einem Gas geringer Dichte der von den Molekülen besetzte Teil des Gesamtvolumens nicht groß und kann vernachlässigt werden.

Wir nehmen einmal den Druck des Gases als konstant an. Dann ist sein Volumen direkt proportional zu  $\langle v^2 \rangle$ . Andererseits wird bei allen Thermometerstoffen das Volumen als Temperaturmaß verwendet. Wenn folglich als Thermometerstoff ein ideales Gas genommen wird, ist die Größe, die gemessen wird, das mittlere Quadrat der Geschwindigkeiten der einzelnen Moleküle,  $\langle v^2 \rangle$ . Bekanntlich wird durch das Quadrat der Geschwindigkeit eines Teilchens dessen kinetische Energie ausgedrückt:

$$E_{\text{kin}} = \frac{mv^2}{2}.$$

Wenn wir diese Gleichung nach  $v^2$  auflösen und in die vorhergehende Gleichung einsetzen, erhalten wir

$$pV = \frac{2}{3} N \langle E_{\text{kin}} \rangle.$$

Aber wir haben eben gesehen, daß die rechte Seite dieser Gleichung der Temperatur proportional ist, wenn als Thermometerstoff ein ideales Gas genommen wird. Es fehlt noch die Bestimmung des Proportionalitätsfaktors. Bekannt ist die Clapeyronsche Gleichung

$$pV = RT,$$

wobei  $R$  der gesuchte Faktor ist. Er ist gleich  $8,3 \cdot 10^7$  erg/grd,  $T$  ist die absolute Temperatur oder die Temperatur nach der Kelvinskala, die zahlenmäßig gleich der Temperatur in Celsiusgraden plus  $273,15^\circ$  ist. Warum  $T$  als absolute Temperatur bezeichnet wird, wird noch erklärt werden. Ein Grad (als Temperaturintervall) nach der Celsiusskala ( $^\circ\text{C}$ ) und ein Grad nach der Kelvinskala (K) sind bekanntlich gleich.

Kann man sagen, daß die Clapeyronsche Gleichung hier abgeleitet wurde? Im üblichen Sinne ja, aber tatsächlich ist es so, daß die Definition der Temperatur als Größe, proportional dem Volumen eines idealen Gases bei gleichbleibendem Druck verwendet wurde. Im weiteren soll gezeigt werden, daß die Temperatur unabhängig von einer speziellen Thermometersubstanz definiert werden kann.

Die Gaskonstante  $R$  bezieht sich auf ein Gramm-Mol des Gases, d.h. auf eine Masse des Gases in Gramm, die zahlenmäßig mit seiner relativen Molmasse<sup>1)</sup> übereinstimmt (z.B. 2 Gramm Wasserstoff, 32 Gramm Sauerstoff usw.). Es ist klar, daß die Zahl der Moleküle in einem Gramm-Mol (oder einfach Mol) einer beliebigen Substanz entsprechend der Definition genau dieselbe ist. Das ist die sogenannten Avogadrosche Zahl. Sie wurde erst am Anfang des 20. Jahrhunderts experimentell bestimmt und ist gleich  $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ . Aber auch ohne die Avogadrosche Zahl zu kennen, kann man untersuchen, womit das Quadrat der Geschwindigkeit eines Gasmoleküls übereinstimmt.

Nehmen wir beispielsweise ein Mol Wasserstoff bei einer Atmosphäre Druck. Wir bezeichnen diesen Druck im CGS-System: 1 Atmosphäre =  $1033 \text{ p/cm}^2$ . Da  $1 \text{ p} = 981 \text{ dyn}$  gilt, ergibt sich abgerundet  $1 \text{ atm} \approx 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ . Ein Mol Wasserstoff hat die Masse  $N_m = 1 \text{ g}$ , sein Volumen, wie aus

---

<sup>1)</sup> Früher wurde die relative Molmasse mit Molekulargewicht bezeichnet (Anm. d. Red. d. dt. Ausgabe).

dem Experiment bekannt ist, beträgt 22,4 Liter =  $0,224 \times 10^5 \text{ cm}^3$ . Daraus erhalten wir:

$$10^6 \text{ dyn/cm}^2 \cdot 0,224 \cdot 10^5 \text{ cm}^3 = \frac{1}{3} \cdot 2 \cdot \langle v^2 \rangle \text{ cm}^2 \text{ g/s}^2.$$

Rechts steht ein Wert mit der Dimension einer Energie, und zwar der kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}$ . Die Dimension der linken Seite ist  $\text{dyn} \cdot \text{cm}$ , d.h. die Dimension von Kraft und Weg oder die einer Arbeit bzw. Energie. Deshalb erlaubt die erhaltene Gleichung, die zahlenmäßige Größe des Quadrats der Geschwindigkeit in CGS-Einheiten zu bestimmen:

$$\langle v^2 \rangle = 3,36 \cdot 10^{10} \text{ cm}^2/\text{s}^2.$$

Wir ziehen die Quadratwurzel dieses Wertes:

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = 1,82 \cdot 10^5 \text{ cm/s} = 1,82 \text{ km/s}.$$

Wir merken an, daß  $\sqrt{\langle v^2 \rangle} \neq \langle v \rangle$  ist. Die Wurzel aus einer Summe von Quadraten stimmt nicht mit der Summe der einzelnen Glieder überein. Aber größenordnungsmäßig sind  $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$  und  $\langle v \rangle$  ähnlich.

Die relative Molekülmasse von Sauerstoff ist 16mal größer als die des Wasserstoffs. Bei gleichem  $pV$  ist der Wert  $\langle v^2 \rangle$  des Sauerstoffs 16mal kleiner als  $\langle v^2 \rangle$  des Wasserstoffs und  $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$  4mal kleiner, d.h. gleich 455 m/s. Wir sehen, daß die Geschwindigkeiten der Gasmoleküle denen von gerade abgeschossenen Gewehrkugeln ähnlich sind. Das ist kein Zufall, da die Pulvergase die Kugeln nicht weiter als bis zur Fluggeschwindigkeit der einzelnen Gasmoleküle beschleunigen können. Andernfalls würde die Kugel den Gasmolekülen davonfliegen.

Muß nun die Temperatur stets in Gradeinheiten gemessen werden, oder kann man auch neben der herkömmlichen Einheit eine neue Einheit im CGS-System einführen? Selbstverständlich! Für die Temperatur könnte man z.B. den Wert  $\Theta = \frac{2}{3} \langle E_{\text{kin}} \rangle$  nehmen. Mit dieser Temperatur schriebe sich die Clapeyron-Gleichung so:

$$pV = N\Theta.$$

Da die Avogadr'sche Zahl  $N$  dimensionslos ist<sup>1)</sup>, ist die Temperatureinheit jetzt erg.

<sup>1)</sup> Genaugenommen hat  $N$  die Dimension  $\text{mol}^{-1}$ , und  $V$  ist das Volumen pro Mol, also  $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  (Anm. d. Red. d. dt. Ausgabe).

In der Praxis wäre das unbequem, z. B. ist die Temperatur des menschlichen Körpers dann gleich  $4 \cdot 10^{-14}$  erg anstelle der üblichen  $36,5^\circ\text{C}$ . Aber prinzipiell könnte man völlig ohne Gradeinheiten auskommen.

Die Temperatur  $\Theta$  hat einen besonders einfachen physikalischen Sinn: Sie ist gleich  $\frac{2}{3}$  der mittleren kinetischen Energie  $\langle E_{\text{kin}} \rangle$  der Moleküle. Dabei geht in die Berechnung nur die kinetische Energie der Translationsbewegung ein, auch wenn sich das Molekül außerdem drehen kann (z. B. drehen sich die zweiatomigen Moleküle  $\text{H}_2$  oder  $\text{O}_2$  wie Hanteln). Die Rotationsenergie wird in der Gleichung  $\Theta = \frac{2}{3} \langle E_{\text{kin}} \rangle$  nicht berücksichtigt. (Die Begründung dafür liefert die Quantenmechanik.)

Aus der Temperaturdefinition selbst ist ersichtlich, daß diese Größe statistisch ist: Für ein einzelnes Molekül oder wenige Moleküle ist sie sinnlos. Die Mittelung setzt immer eine bestimmte Menge von Teilchen voraus, aus der sie abgeleitet wird.

Bei der Einführung der Temperatur gingen wir von der historischen Betrachtungsweise aus und trafen auf das Gebiet der Wärmeerscheinungen. *Bernoulli* versuchte nicht,  $pV$  durch die Temperatur auszudrücken, obwohl seine Arbeit den wichtigen Satz enthält: „Bekanntlich ist die Wärme eine Molekülbewegung“. Aber bis zur zahlenmäßigen Definition der Temperatur war es noch weit.

Die Wärmelehre entwickelte sich lange Zeit unabhängig von der statistischen Physik, und erst am Ende des 19. Jahrhunderts erhielt sie darin ihren festen Platz. Nach der erstaunlich tiefgründigen Diskussion von *Bernoulli* entwickelten sich die statistischen Methoden in der Physik lange nicht weiter. Erst um 1870 gelangte *Maxwell* zu ausgesprochen wichtigen Ergebnissen. Ihnen ist das nächste Kapitel gewidmet.

## 2. Die Verteilung der Moleküle bezüglich ihrer Geschwindigkeiten

Was ist eine Verteilungsfunktion? Das Gesetz der Multiplikation von Wahrscheinlichkeiten. Die besondere Bedeutung der Zahl  $e$  als Potenzbasis. Die Summe aller Wahrscheinlichkeiten ist gleich Eins. Woher kommt die Zahl  $\pi$  in der Maxwell-Verteilung? Die Verteilung der Moleküle bezüglich der kinetischen Energie. Das statistische Gleichgewicht. Eine zweite Ableitung der Maxwell-Verteilung. Der experimentelle Nachweis des Maxwellschen Gesetzes.

Als wir den Mittelwert  $\langle v_1^2 \rangle$  bestimmten, haben wir die Zahl der Moleküle in der Volumeneinheit, die die Geschwindigkeit  $v_1$  haben, rein formal mit dem Buchstaben  $n_1$  bezeichnet, ohne uns um die Erklärung zu bemühen, wie groß  $n_1$  im Vergleich zur Größe  $n$  ist. Das Resultat hing davon nicht ab. Dessen ungeachtet ist es interessant, wie die Moleküle tatsächlich auf die verschiedenen Geschwindigkeiten verteilt sind.

Die Ableitung wird in zwei Etappen durchgeführt. Zuerst erhalten wir das gesuchte Resultat, indem wir von plausiblen Erörterungen ausgehen, und dann zeigen wir, daß das erhaltene Resultat das einzig mögliche ist.

Welche Funktion soll nun bestimmt werden?

Beginnen wir mit einem einfachen Beispiel, das gestattet, die notwendigen Definitionen einzuführen. In einem Kollektiv, das aus 100 Mann bestehen soll, sind 10 Personen 160 bis 165 cm groß, 25 sind 165 bis 170 cm groß, 35 170 bis 175 cm, 15 175 bis 180 cm, 10 180 bis 185 cm groß und die restlichen 5 185 bis 190 cm groß. Diese Aufzählung läßt sich leicht als einfaches, übliches Diagramm darstellen, wenn man senkrechte Rechtecke, die der Zahl der Menschen der jeweils gegebenen Größe proportional sind, verwendet. Dieses Diagramm nennt man Histogramm. Wenn es nicht für 100 Menschen, sondern für die erwachsene Bevölkerung eines ganzen Landes aufgestellt wird, können sehr viel kleinere Unterteilungen der Größe, z. B. aller 0,5 cm, eingeführt werden. (Bezüglich der Größe der Menschen wird eine größere Genauig-

keit kaum Sinn haben.) Wenn jedoch eine interessierende Größe für ein sehr großes Kollektiv genau zu ermitteln ist, geht man gesetzmäßig vom Histogramm zu einer glatten Verteilungskurve über. Solch eine Kurve müssen wir auch

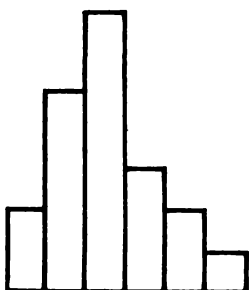


Abb. 3

für die Verteilung der Gasmoleküle auf die Geschwindigkeiten aufstellen.

Nun wenden wir den Begriff der Wahrscheinlichkeit irgendeines Ereignisses auf unser einfaches Beispiel an. Dazu kehren wir zu unserem Kollektiv von 100 Menschen zurück. Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, daß die Körpergröße eines auf gut Glück herausgegriffenen Individuums zwischen 175 und 180 cm liegt? Es bedarf keiner weiteren Erklärungen, daß die gesuchte Wahrscheinlichkeit  $15/100 = 0,15$  beträgt. Es ist klar, daß die Größe der Wahrscheinlichkeit immer positiv und kleiner als Eins ist. Bei einem unmöglichen Ereignis liegt die Wahrscheinlichkeit bei Null, bei einem sicheren Ereignis bei Eins.

Betrachten wir jetzt zwei verschiedene Kollektive, sagen wir Blonde und Brünette. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Blonder die Größe  $h_1$  hat, sei gleich  $q_1$ , und die Wahrscheinlichkeit für die Größe  $h_2$  bei einem Brünnetten sei  $q_2$ . Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit  $q_{12}$ , daß in einem willkürlich ausgewählten Paar der Blonde die Größe  $h_1$  und der Brünette die Größe  $h_2$  hat? Es ist unschwer zu verstehen, daß die gesuchte Wahrscheinlichkeit  $q_{12}$  gleich  $q_1 \cdot q_2$  ist. Wenn es auch noch Braunhaarige gibt, so gilt analog  $q_{123} = q_1 \cdot q_2 \times q_3$ . Wir verstehen darunter, daß die Auswahl eines Blondens, Brünnetten und Braunhaarigen voneinander unabhängig ist.

Jetzt machen wir die plausible, aber nicht ganz selbstverständliche Annahme, daß die Projektionen der Geschwindig-

keit eines Moleküls auf die Koordinatenachsen  $v_x$ ,  $v_y$  und  $v_z$  genauso unabhängig sind wie die Größe der 3 ausgesuchten Menschen. Damit sind wir beim ersten, halbintuitiven Teil der Ableitung angelangt, der uns erlauben wird, das richtige Resultat zu erraten. Es soll also folgendes gelten:

$$q(v_x, v_y, v_z) = q(v_x) \cdot q(v_y) \cdot q(v_z).^1)$$

Die Funktionen  $q(v_x)$ ,  $q(v_y)$ ,  $q(v_z)$  müssen gleiche Form haben, weil die Wahl der Koordinatenachsen im Raum willkürlich ist. Außerdem sind die Werte  $v_x$  und  $-v_x$  von gleicher Wahrscheinlichkeit. Andernfalls würde sich das Gas als Ganzes nach der Seite bewegen, für die die Wahrscheinlichkeit größer ist, aber wir suchen die Verteilung der Geschwindigkeiten in einem ruhenden Gefäß. Folglich hängt  $q$  nur vom Quadrat der Geschwindigkeitskomponenten ab:  $q$  ist keine Funktion von  $v_x$ , sondern von  $v_x^2$  usw.

Jetzt drehen wir die Koordinatenachsen so, daß die neue  $x'$ -Achse mit der Richtung des Vektors der Geschwindigkeit übereinstimmt. Dann gilt

$$v_{x'} = v, \quad v_{y'} = 0, \quad v_{z'} = 0.$$

Der Wert der Funktion  $q(v_x, v_y, v_z)$  darf sich natürlich nicht verändern, weil sie eine gewisse reale Situation beschreibt, die von der Wahl der Achsen unabhängig ist. Folglich gilt

$$q(v_{x'}, v_{y'}, v_{z'}) = q(v_x, v_y, v_z) = q(v_x^2) q(0) q(0).$$

Da aber  $v_{x'}^2 = v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$  gilt, ergibt sich

$$q(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) q^2(0) = q(v_x^2) q(v_y^2) q(v_z^2).$$

Es gibt nur eine Funktion mit der Eigenschaft, daß die Funktion einer Summe mit dem Produkt dieser Funktionen der einzelnen Summanden übereinstimmt: dies ist die Exponentialfunktion. Zum Beispiel ist

$$10^{a+b+c} \cdot (10^0)^2 = 10^a \cdot 10^b \cdot 10^c.$$

Die Zahl 10 ist willkürlich als Basiszahl genommen worden. Jede andere positive Zahl eignet sich genausogut. Die Basis-

---

<sup>1)</sup> Hier ersetzt  $q$  rechts und links das Wort „Wahrscheinlichkeit“;  $q$  bezeichnet nicht eine feste mathematische Funktion.

zahl muß auf günstigste Weise ausgewählt werden. Um diese Wahl zu erklären, müssen wir bemerken, daß die Größen  $v_x^2$ ,  $v_y^2$ ,  $v_z^2$  benannte Zahlen sind und nicht allein im Exponenten der Potenz stehen können, ohne einen Koeffizienten, durch den sich im Exponenten eine dimensionslose Zahl ergibt. Dieser Koeffizient muß eine Dimension haben, die reziprok zu der des Quadrats einer Geschwindigkeit ist. Im vorangehenden Teil wurde gezeigt, daß

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{m \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2} \Theta$$

ist, folglich hat das Quadrat der Geschwindigkeit den Wert  $\Theta/m$ , und der reziproke Wert des Quadrats der Geschwindigkeit ist  $m/\Theta$ . Am bequemsten ist es, den Koeffizienten  $m/2\Theta$  zu nehmen; es wird gleich erklärt werden, warum. Es erweist sich nämlich, daß man dann als Basiszahl eine ganz besondere transzendente Zahl nehmen muß. In der Mathematik wird sie mit dem Buchstaben  $e$  bezeichnet und ist gleich 2,71828 . . . (Die Reihe der nachfolgenden Ziffern ist unendlich.) Gerade bei der Wahl dieser Basiszahl ist der Mittelwert  $\langle E_{\text{kin}} \rangle$  gleich  $\frac{3}{2} \Theta$ , d. h., er entspricht der vorigen Definition von  $\Theta$ . Das kann nicht bewiesen werden, ohne die Integralrechnung heranzuziehen, aber das physikalisch Wesentliche der Darlegung wird durch unsere Bitte an den Leser, unsere Wahl der Basiszahl guten Glaubens hinzunehmen, nicht sehr verdunkelt.

Also: Die gesuchte Funktion  $q(v_x^2)$  ist proportional zu  $e^{-\frac{mv_x^2}{2\Theta}}$ . Das Minus im Exponenten sorgt dafür, daß für unendlich große Werte von  $v_x^2$  die Wahrscheinlichkeit  $q$  verschwindet. Ein Molekül kann ja nicht die Energie des ganzen Gases wegnehmen.

Außerdem muß vor dem Exponentialglied noch der Proportionalitätsfaktor gesucht werden. Man findet ihn aus der Bedingung: Die Wahrscheinlichkeit, daß  $v_x$  irgendeinen Wert hat, ist gleich Eins ( $v_x$  muß ja irgendeinen Wert annehmen). Genauso ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein willkürlich ausgewähltes Individuum irgendeine Größe hat, gleich Eins. Dies entspricht auch der Definition der Wahrscheinlichkeit:

$$\sum q = \frac{10}{100} + \frac{25}{100} + \frac{35}{100} + \frac{15}{100} + \frac{10}{100} + \frac{5}{100} = \frac{100}{100} = 1.$$

Zur Berechnung des geforderten Proportionalitätskoeffizienten ist wieder die Integralrechnung nötig. Deshalb schreiben wir die Formel für  $q(v_x)$  einfach in fertiger Form nieder:

$$q(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi\Theta}} e^{-\frac{mv_x^2}{2\Theta}}$$

Das ist die gesuchte *Maxwell-Verteilung*.<sup>1)</sup>

Es mag ein wenig verwundern, daß in der Formel die Zahl  $\pi$  erscheint, aber das folgt aus der Berechnung. „Unerforschlich sind die göttlichen Wege“ sagte *L. D. Landau* in diesem Zusammenhang im Scherz.

Die obige Formel entspricht dem Übergang vom Histogramm zur stetigen Kurve. In diesem Fall ist die Grundfläche eines jeden Rechtecks des Histogramms ein unendlich kleines Stück der Geraden, auf der  $v_x$  liegt.

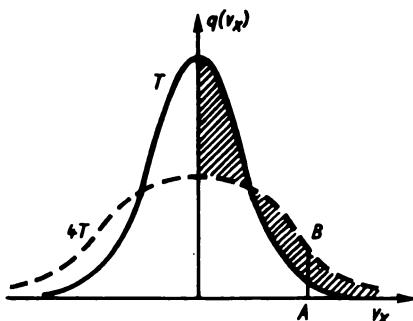


Abb. 4

Das Diagramm der Maxwell-Verteilung ist in Abb. 4 für zwei Temperaturen dargestellt. Die breitere Kurve entspricht einer höheren Temperatur. Man sieht, je höher die Temperatur ist, um so größer ist die Wahrscheinlichkeit, im Gas ein Teilchen mit großer Geschwindigkeit zu finden,

<sup>1)</sup> Die Leser, denen die Integralrechnung geläufig ist, sollten selbst nachprüfen, daß tatsächlich gilt:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} q(v_x) dv_x &= 1 \text{ und } \langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{m}{2} \langle v^2 \rangle = \frac{3m}{2} \langle v_x^2 \rangle \\ &= \frac{3m}{2} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 q(v_x) dv_x = \frac{3}{2} \Theta \end{aligned}$$

(Anm. der Red. d. dt. Ausgabe).

was an dem Abschnitt  $AB$  zu sehen ist. Umgekehrt sind kleinere Geschwindigkeiten bei niedrigen Temperaturen wahrscheinlicher. Die Flächen unter den beiden Kurven sind einander gleich und haben den Wert Eins, wie bereits beim Histogramm gezeigt worden war (die schraffierten Flächen sind gleich).

Im Prinzip ist es immer möglich, ein Molekül mit geeignet großer Geschwindigkeit zu finden, aber der Wert der Funktion, die eine solche Geschwindigkeit im Exponenten enthält, ist äußerst klein. Zum Beispiel ist die Wahrscheinlichkeit, ein Sauerstoffmolekül zu finden mit der Geschwindigkeit  $4,5 \text{ km/s}$ , die zehnmal so groß ist wie die mittlere quadratische thermische Geschwindigkeit (vgl. Kap. 1), gleich

$$e^{-10^2} = e^{-100} \approx 10^{-43}.$$

*In der gesamten Erdatmosphäre sind nicht mehr als zehn solcher Sauerstoffmoleküle enthalten.*

Für das Produkt aller drei  $q$  erhalten wir

$$q(v_x, v_y, v_z) = \left( \frac{m}{2\pi\Theta} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2\Theta}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} = \left( \frac{m}{2\pi\Theta} \right)^{3/2} e^{-E_{\text{kin}}/\Theta}$$

Mit Hilfe dieser Formel überzeugen wir uns nun davon, daß die Gasmoleküle unbedingt eine solche Verteilung haben müssen. Dies wird den zweiten Teil unseres Beweises ausmachen.

Vor allen Dingen müssen wir dazu einen neuen Begriff einführen, der als *statistisches Gleichgewicht* bezeichnet wird. Wir setzen voraus, daß sich das Gas unter konstanten äußeren Bedingungen in einem ruhenden Gefäß befindet. Dann darf sich der Zustand des Gases in der Zeit nicht verändern. Es versteht sich, daß jedes Molekül im Inneren des Gefäßes völlig unregelmäßig seine Geschwindigkeiten ändert, aber im Mittel geschieht mit dem Gas nichts. Anders gesagt, die Verteilungsfunktion  $q(v_x, v_y, v_z)$  bleibt unverändert. Die Stöße zwischen den einzelnen Molekülen werden keinen Einfluß auf ihre Form haben. Das bedeutet, daß im Ergebnis des Zusammenstoßes von zwei Molekülen mit den kinetischen Energien  $E_{\text{kin}1}$  und  $E_{\text{kin}2}$  genau so oft zwei Moleküle mit den Energien  $E_{\text{kin}3}$  und  $E_{\text{kin}4}$  erhalten werden, wie beim Zusammenprall von zwei Molekülen mit den Energien  $E_{\text{kin}3}$  und  $E_{\text{kin}4}$  solche mit den Energien  $E_{\text{kin}1}$  und  $E_{\text{kin}2}$  entstehen.

Wir wollen den Zusammenprall  $E_{\text{kin}1} + E_{\text{kin}2} \rightarrow E_{\text{kin}3} + E_{\text{kin}4}$  direkt und den Zusammenprall  $E_{\text{kin}3} + E_{\text{kin}4} \rightarrow E_{\text{kin}1} + E_{\text{kin}2}$  umgekehrt nennen. Die Wahrscheinlichkeit des direkten Zusammenpralls ist proportional dem Produkt der Wahrscheinlichkeiten  $q(E_{\text{kin}1}) \cdot q(E_{\text{kin}2})$ , die Wahrscheinlichkeit des umgekehrten Zusammenpralls proportional  $q(E_{\text{kin}3}) \cdot q(E_{\text{kin}4})$ . Damit das Gas im Gleichgewicht bleibt, muß die Bilanz beachtet werden: Direkte und umgekehrte Stöße müssen gleich oft vorkommen:

$$E_{\text{kin}1} + E_{\text{kin}2} \rightleftharpoons E_{\text{kin}3} + E_{\text{kin}4}.$$

Antiparallele Pfeile  $\rightleftharpoons$  symbolisieren das Gleichgewicht. Wenn wir vom Symbol zur Formel übergehen, haben wir

$$q(E_{\text{kin}1}) q(E_{\text{kin}2}) = q(E_{\text{kin}3}) q(E_{\text{kin}4})$$

oder, wenn wir die Maxwell-Verteilung zu Grunde legen,

$$e^{-(E_{\text{kin}1} + E_{\text{kin}2})/\theta} = e^{-(E_{\text{kin}3} + E_{\text{kin}4})/\theta}.$$

Nach dem Energieerhaltungssatz ist

$$E_{\text{kin}1} + E_{\text{kin}2} = E_{\text{kin}3} + E_{\text{kin}4}.$$

Hier haben wir es nicht mit einer symbolischen Gleichung, sondern bereits mit einer gewöhnlichen Gleichung zu tun, weshalb an Stelle der beiden Pfeile ( $\rightleftharpoons$ ) das Gleichheitszeichen steht.

Also sind im Zustand des statistischen Gleichgewichts die Geschwindigkeiten der Gasmoleküle nach *Maxwell* verteilt.

Keine andere Verteilungsfunktion als  $e^{-\frac{E_{\text{kin}}}{\theta}}$  ist mit dem Energieerhaltungssatz vereinbar. Wir sehen, daß die Grundlage der Ableitung, wie im vorangegangenen Kapitel, ein mechanisches Gesetz ist, das sich auf einen einzelnen Zusammenstoß bezieht.

Dem Resultat *Maxwells* begegnete die Mehrzahl seiner Zeitgenossen mit Zweifel. Ferner glaubten einige, daß Atome keine physikalischen Erscheinungen sind, sondern nur philosophische Kategorien. Im Gegensatz dazu nehmen heute viele Leser leider alles, was sich auf Atome bezieht, zu leicht gutgläubig hin. Wir können uns nicht immer vorstellen, welche wissenschaftlichen und psychologischen Schwierigkeiten die Physiker der Vergangenheit zu bewältigen hatten.

Wir wollen jetzt zeigen, wie die Maxwell-Verteilung unmittelbar im Experiment bestätigt wird. Das direkte physikalische Experiment ist in jedem Falle überzeugender als ein historischer Exkurs.

Wir wollen das folgende Modell (Abb. 5) betrachten. In einem unbeweglichen Zylinder *A*, der einen engen Spalt hat, befindet sich ein verdünntes Gas oder ein Metaldampf. Die

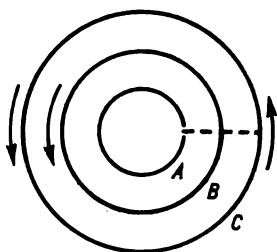


Abb. 5

Verdünnung ist notwendig, damit das Gas aus dem Spalt nicht als ununterbrochener Strom herausfließt, sondern damit jedes Molekül unabhängig von den übrigen herausfliegen kann. In dem Raum zwischen *A* und den konzentrischen Zylindern *B* und *C* wird ein möglichst hohes Vakuum geschaffen. *B* und *C* drehen sich schnell mit gleicher Drehzahl. Die Moleküle können aus dem Spalt im Zylinder *B* nur dann austreten, wenn er gegenüber dem Spalt im feststehenden Zylinder *A* ankommt. Nachdem sie durch den Spalt von *B* hindurchgetreten sind, fliegen sie weiter zum Zylinder *C*. Aber während ihres Fluges drehen sich *B* und *C*, so daß das Molekül nicht auf den Punkt des Zylinders *B* auftrifft, der auf dem gleichen Radius liegt wie der Spalt in *B*, sondern auf einen Punkt, der in Abb. 5 etwas niedriger liegt. Je schneller das Molekül geflogen ist, desto weniger verschiebt sich der Punkt, auf den das Molekül im Zylinder *C* auftrifft, relativ zum ursprünglichen Radius, der durch die Spalte in den Zylindern *B* und *C* lief.

Auf diese Weise treffen Moleküle mit verschiedenen Geschwindigkeiten auf verschiedene Punkte des Zylinders *C*. Es ist offensichtlich, daß auf einen beliebigen Punkt des Zylinders *C* um so mehr Moleküle mit der entsprechenden Geschwindigkeit auftreffen, je mehr sich von ihnen im Zylinder *A* befanden. Metaldämpfe setzen sich auf die kalte Oberfläche des Zylinders *C*. Die Dicke der Schicht, die sich

angesetzt hat, gibt das Profil der Verteilung der Moleküle bezüglich der Geschwindigkeit; auf diese Weise entsteht eine materialisierte Verteilungskurve, wobei der Abstand von dem Punkt, der gegenüber Spalt *B* ankommt, als Abszisse und die Dicke der angesetzten Schicht als Ordinate dient. Das Experiment zeigt, daß dieses Profil völlig der Maxwell-Verteilung entspricht.

Das hier beschriebene einfache Experiment, für das man eine Vakuumpumpe benötigt, läßt sich leicht in jedem modernen physikalischen Labor wiederholen. Allerdings zweifelt in der heutigen Zeit niemand mehr an der Richtigkeit der Maxwell-Verteilung.

Verständlicherweise ist diese Verteilung nicht nur von theoretischem Interesse, sondern findet auch bei angewandten Aufgaben Verwendung. Wenn sich z. B. ein Körper in einem verdünnten Gas bewegt, ist der Widerstand abhängig von den Stößen der einzelnen Moleküle auf die Oberfläche. Um die Gegenwirkung des Mediums gegen die Bewegung des Körpers unter diesen Bedingungen genau zu berechnen, muß die Maxwell-Verteilung unbedingt benutzt werden. Es ist verständlich, daß das z. B. für die Bewegung von Raketen und künstlichen Sputniks zutrifft.

### 3. Die Verteilung der Moleküle bezüglich ihrer Energien

*Lomonossow* über die Drehung der Moleküle. Beim Zusammenprall der Moleküle bleibt die Energie erhalten. Die Boltzmann-Verteilung. Die Wärmekapazität von molekularen Gasen und Festkörpern nach *Boltzmann* und im Experiment. Die potentielle Energie. Die Abhängigkeit der Dichte der Atmosphäre von der Höhe. Die Durchmischung der Gase in der Atmosphäre. Befindet sich die Erdatmosphäre im Gleichgewicht? Warum hat der Mond keine Atmosphäre? Die erste Bestimmung der Avogadroschen Zahl.

Bis jetzt stellten wir uns die Moleküle als materielle Punkte vor, die nur die Fähigkeit haben, ihren Standort im Raum zu ändern. Jedoch hat schon *M. W. Lomonossow* darauf hingewiesen, daß die Wärmebewegung der Moleküle auch eine Drehbewegung sein kann. *Lomonossow* interessierte offensichtlich auch der Energieaustausch von Molekül zu Molekül. Er schreibt, daß für die „Atome der Luft“ selbst keine detailliertere physikalische Struktur bekannt sei, daß diese Atome aber geringe „Unebenheiten“ aufweisen müßten [vgl. *A. K. Timirjasew* (Hrsg.), Begründer der kinetischen Theorie der Materie (russ.), Moskau, Leningrad 1937, S. 23].

Heute wissen wir, daß zweiatomige Moleküle wie  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$  Hanteln ähneln. Sie können sich um jede Achse drehen, die durch den Schwerpunkt des Moleküls geht und senkrecht auf der Verbindungslinie zwischen den Atomkernen steht; außerdem können sie beim Zusammenprall Energien austauschen. Das Wassermolekül hat die Form eines Dreiecks, das Methanmolekül  $CH_4$  die Form eines Tetraeders, das Ammoniakmolekül  $NH_3$  die Form einer Pyramide usw. Zweidimensionale und dreidimensionale Körper können sich um jede Achse drehen.

Beim Zusammenprall zweier Moleküle bleiben die Energien der Translations- und der Drehbewegung nicht einzeln erhalten, sondern nur ihre Summe bleibt konstant. Genauer gesagt, schließt diese Summe nur die Energie der Transla-

tionsbewegung des einen Moleküls relativ zu der des anderen ein, aber nicht die Energie der Verlagerung ihres gemeinsamen Schwerpunktes. Anstelle der Gleichung  $E_{\text{kin}1} + E_{\text{kin}2} = E_{\text{kin}3} + E_{\text{kin}4}$  muß man die allgemeinere Form

$$E_1 + E_2 = E_3 + E_4$$

wählen, wobei  $E$  die Energie der relativen Translationsbewegung und der Drehbewegung (Rotation) ist:

$$E = E_{\text{kin, tr}} + E_{\text{kin, rot}}.$$

Damit im Gas das statistische Gleichgewicht aufrechterhalten bleibt, muß die gleiche Bedingung wie im vorangegangenen Teil für die Verteilung bezüglich der kinetischen Energie der Translationsbewegung erfüllt sein:

$$q(E_1) q(E_2) = q(E_3) q(E_4).$$

Hieraus folgt

$$q(E) = B e^{E/\Theta}.$$

Den Koeffizienten  $B$  erhält man aus der Bedingung, daß die Summe aller Wahrscheinlichkeiten gleich Eins ist. Wir brauchen ihn hier nicht aufzuschreiben.

Diese Formel für  $q(E)$  erhielt *Boltzmann*. Es ist sofort zu sehen, daß sie einen sehr allgemeinen Charakter hat. Wir wollen die wichtigsten Beispiele anführen.

1. Zweiatomige Moleküle können sich nicht nur im Raum drehen, sondern auch schwingende Bewegungen ausführen. Beispielsweise schwingen die Atome zweiatomiger Moleküle entlang der die Atomkerne verbindenden Geraden. Beim dreieckigen Molekül verändern sich alle drei Abstände zwischen den Kernen usw. Die Berechnungen zeigen, daß jede Art Drehung die mittlere Energie  $\Theta/2$  hat, so daß die mittlere Energie der Drehung eines zweiatomigen Moleküls  $2 \cdot \frac{\Theta}{2} = \Theta$  beträgt, die eines dreiatomigen Moleküls  $3 \cdot \frac{\Theta}{2} = \frac{3}{2} \Theta$  und die eines komplizierteren vielatomigen Moleküls auch  $\frac{3}{2} \Theta$ , weil ein fester Körper nicht mehr als drei unabhängige Drehungen im Raum ausführen kann.

Die auf die gleiche Weise bestimmte mittlere Schwingungsenergie ist gleich  $\Theta$  für jede Schwingung. Deshalb ist die

mittlere Gesamtenergie des Wasserstoffmoleküls:  $\frac{3}{2}\Theta + \Theta + \Theta = \frac{5}{2}\Theta$ . Hier bezieht sich der erste Teilausdruck auf die Translationsbewegung, der zweite auf die Drehbewegung und der dritte auf die Schwingungsbewegung.

Das Experiment zeigt, daß die Energie eines Wasserstoffmoleküls in Wirklichkeit nicht  $\frac{7}{2}\Theta$  beträgt, sondern  $\frac{5}{2}\Theta$ . Das erkennt man an der Wärmekapazität des Wasserstoffs. Wenn die Energie, die auf ein Molekül entfällt, gleich  $c\Theta$  ist, so ist für die Temperaturerhöhung um eine Einheit die Wärme  $c$  nötig. Auf diese Weise kann man die Energie aus der Wärmekapazität bestimmen.

Die Atome eines Kristalls führen eine reine Schwingungsbewegung aus. Jedes einzelne kann in drei zueinander senkrechten Richtungen schwingen. Folglich ist die mittlere Energie der Schwingungen eines Atoms  $3\Theta$  (Dulong-Petitsches Gesetz).

Für die meisten kristallinen Elemente stimmt das Gesetz mit dem Experiment bei Zimmertemperatur überein. Aber es gibt einige Ausnahmen, z. B. Diamant, dessen Wärmekapazität bedeutend geringer ist, als sie nach dem Dulong-Petitschen Gesetz sein müßte. Deshalb sagt man, daß die Atomschwingungen im  $H_2$ -Molekül und im Diamantkristall quasi „eingefroren“ sind.

Eine noch geringere Übereinstimmung mit dem Experiment wurde bei der Anwendung der Methoden der klassischen statistischen Physik auf die elektromagnetische Strahlung erzielt. Darüber berichten wir ausführlicher im 13. Kapitel.

Man hat sich lange von allen solchen Schlußfolgerungen distanziert, da man glaubte, daß in der statistischen Physik etwas nicht mit rechten Dingen zugehe. Allmählich ist aber das Zutrauen zu dieser Wissenschaft gewachsen; jedoch wuchs auch die Zahl der experimentellen Fakten, die sich im Gegensatz zu ihren Aussagen befanden. Schließlich bekam das Fundament dieser Wissenschaft, die Newtonsche Mechanik, einen Riß. Unverständliche Erscheinungen und Fakten wurden mit Hilfe der Quantengesetze erklärt. Verständlicherweise wurden die Newtonschen Gesetze nicht völlig widerrufen, sie sind noch in Kraft, aber jetzt erscheinen sie als Grenzfall der genaueren Quantengesetze.

Wir haben mehrmals festgestellt, daß die Newtonschen Gesetze die Grundlage der statistischen Physik darstellen; trotzdem ist die Boltzmann-Verteilung auf die Energien

auch im Quantenbereich gültig. Bei der Ableitung von  $q(E)$  wurde aus der Mechanik nur der Energieerhaltungssatz verwendet, der sowohl im Quantenbereich als auch im Newtonschen (klassischen) Bereich zutrifft. Unter bestimmten Bedingungen verändern die Quantengesetze auch die Art der Verteilungsfunktion selbst; darüber wird im 14. Kapitel berichtet.

2. Bis jetzt wurde die Boltzmann-Verteilung nur auf solche Gase angewendet, deren Moleküle sich frei im Raum bewegen. Aber auf alle Körper wirkt die Schwerkraft, also auch auf die Moleküle. Nach dem Energieerhaltungssatz ist die Veränderung der kinetischen Energie eines Körpers bei der Bewegung im Schwerfeld gleich der von ihm gegen die Schwerkraft geleisteten Arbeit:

$$E_{\text{kin}2} - E_{\text{kin}1} = -A.$$

Wenn ein Körper von der Höhe  $h_1$  auf die Höhe  $h_2$  gehoben wird (z. B. wenn ein Stein in die Luft geworfen wird), so wird eine Arbeit  $A = +mg(h_2 - h_1)$  geleistet. Hierbei ist  $m$  die Masse des Körpers und  $g$  die Erdbeschleunigung. Wir nehmen an, daß keine anderen Kräfte, wie beispielsweise der Luftwiderstand, auf den Körper einwirken. Also ergibt sich

$$E_{\text{kin}2} - E_{\text{kin}1} = -mg(h_2 - h_1).$$

Wenn man die Größen mit dem Index 2 nach links bringt und die mit dem Index 1 nach rechts, erhält man

$$E_{\text{kin}2} + mgh_2 = E_{\text{kin}1} + mgh_1.$$

Damit haben wir den Erhaltungssatz. Den Wert  $mgh$  nennt man üblicherweise potentielle Energie eines Körpers im Schwerfeld. Wir bezeichnen sie mit dem Buchstaben  $U$ . Dann bleibt bei der Bewegung die Summe der kinetischen und der potentiellen Energie eines Körpers, d. h. seine Gesamtenergie, konstant:

$$E = E_{\text{kin}} + U.$$

Die Schwerkraft ist nicht die einzige Kraft, für die man den Begriff der potentiellen Energie einführen kann, aber wir werden vorerst keine anderen Kräfte mit der gleichen Eigenschaft betrachten.

Es ist in jedem Falle klar, daß die Boltzmann-Verteilung auch dann anwendbar ist, wenn die Moleküle eine bestimmte potentielle Energie haben. Wie vorher ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Molekül die Energie  $E$  hat, gleich

$$q(E) = Be^{-E/\Theta} = Be^{-(E_{\text{kin}} + U)/\Theta} = Be^{-E_{\text{kin}}/\Theta} e^{-U/\Theta}.$$

Aber jetzt wird uns nur der letzte Faktor interessieren:

$$q_1(h) \sim e^{-U/\Theta} = e^{-mgh/\Theta}.$$

Er bestimmt die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich ein Molekül auf der Höhe  $h$  über der Erdoberfläche befindet. Anders gesagt,  $q_1(h)$  bestimmt die Abhängigkeit der Atmosphärendichte von der Höhe über dem Erdniveau (oder dem Niveau des Meeres). Tatsächlich ist das Verhältnis der Atmosphärendichte auf der Höhe  $h$  zur Dichte auf der Höhe 0 (Meeresspiegel) gleich dem Verhältnis der Funktionen  $q_1(h)$  und  $q_1(0)$ . Da aber

$$q_1(0) = e^0 = 1$$

gilt, folgt

$$n(h) = n(0) e^{-mgh/\Theta}.$$

Im Grunde genommen besteht die Atmosphäre aus zwei Gasen: Stickstoff mit der relativen Molekülmasse 28 und Sauerstoff mit der relativen Molekülmasse 32. Aus der vorangegangenen Formel folgt, daß die Verteilung von Stickstoff und Sauerstoff bezüglich der Höhe verschieden sein muß. Je größer  $m$  im Exponenten ist, desto mehr verringert sich  $n(h)$  mit der Höhe.

Tatsächlich zeigten in großen Höhen entnommene Luftproben, daß die prozentuale Zusammensetzung der Atmosphäre fast konstant bleibt. Dies bezeugt eine kontinuierliche starke Vermischung der Luftmassen.

Außerdem wird in der Formel für  $n(h)$  vorausgesetzt, daß sich die Temperatur  $T$  (bzw. die Größe  $\Theta = kT$ ) nicht mit der Höhe ändert, was den Tatsachen widerspricht. Deshalb hat das Gesetz der Verminderung der Dichte in Abhängigkeit von der Höhe, das eine Isothermie („Temperaturgleichheit“) voraussetzte, nur halbqualitativen Charakter.

Nimmt man für die potentielle Energie die Formel  $U = mgh$ , setzt man stillschweigend voraus, daß die Schwer-

kraft auf jeder Höhe gleich und überall gleich  $mg$  ist. Für Höhen, die relativ zum Erdradius klein sind, etwa 100 bis 200 km, ist dies richtig. Wenn aber die Höhe dem Erdradius entspricht, so muß man in Betracht ziehen, daß die Erdanziehungskraft umgekehrt proportional zum Quadrat der Entfernung vom Erdmittelpunkt ist. Das Newtonsche Gravitationsgesetz wird bekanntlich so ausgedrückt:

$$F = -\gamma \frac{mM}{r^2},$$

dabei ist  $F$  die Schwerkraft,  $M$  die Erdmasse,  $\gamma$  die Gravitationskonstante (das Minuszeichen zeigt, daß die Kraft eine Anziehungskraft ist, die auf den Mittelpunkt gerichtet ist). Wir wollen jetzt  $\gamma$  und  $M$  aus der Formel ausschließen. Auf dem Meeresspiegel ist  $r$  gleich dem Erdradius  $r_0$ . Wir haben folgende Formel:

$$F(r_0) = -\gamma \frac{mM}{r_0^2}.$$

Aber  $F(r_0)$  stimmt mit  $mg$  überein. Daher gilt  $\gamma M = gr_0^2$ . Wenn wir das in die Ausgangsformel einsetzen, erhalten wir

$$F = -mg \frac{r_0^2}{r^2}.$$

In die Boltzmann-Verteilung geht nicht die Kraft ein, sondern die potentielle Energie. Die Größe der Energie ist gleich der Größe der Kraft, multipliziert mit der Länge (Arbeit = Kraft mal Weg). Folglich erwarten wir zu Recht, daß  $U$  nicht umgekehrt proportional zum Quadrat der Entfernung, sondern nur zur ersten Potenz von  $r$  ist. Der Zahlenkoeffizient vor der Formel wird mit der Integralrechnung gefunden. Aber da wir ohne sie auskommen wollten, schreiben wir direkt

$$U(r) = -mg \frac{r_0^2}{r}.$$

Wenn wir jetzt die Beziehung zwischen der Moleküldichte und der Wahrscheinlichkeit  $q_1$  benutzen, haben wir

$$\frac{q_1(r)}{q_1(r_0)} = \frac{n(r)}{n(r_0)}.$$

Hieraus folgt, daß

$$n(r) = n(r_0) \frac{q_1(r)}{q_1(r_0)}$$

ist. Um  $q_1(r)$  zu erhalten, muß  $U(r)$  in die Boltzmann-Verteilung eingesetzt werden;  $n(r_0)$  ist dasselbe, was wir früher mit  $n(0)$  bezeichnet haben, nämlich die Zahl der Moleküle in  $1 \text{ cm}^3$  auf der Erdoberfläche. Folglich gilt

$$n(r) = n(0) e^{-mgr_0/\theta} \cdot e^{mgr_0^2/\theta r}.$$

Man sieht, daß mit dem Anwachsen von  $r$  die Dichte  $n(r)$  fällt, der Exponent kleiner wird. Aber erstaunlicherweise behält  $n(r)$  sogar für  $r \rightarrow \infty$ , d. h. unendlich weit entfernt von der Erde, einen endlichen, nichtverschwindenden Wert:

$$n(\infty) = n(0) e^{-mgr_0/\theta}.$$

Der Faktor  $e^{-mgr_0/\theta}$  zeigt, wievielfach die Dichte der Erdatmosphäre im Unendlichen kleiner sein muß als in Erdnähe, damit das statistische Gleichgewicht erhalten bleibt, d. h. der Zustand, bei dem sich nichts verändert. In der Tat kann sich die Erdatmosphäre nicht bis zur Unendlichkeit ausdehnen. Was bedeutet das? Daß noch kein statistisches Gleichgewicht eingetreten ist. Andernfalls müßte sich die gesamte Erdatmosphäre verflüchtigt haben.

Diese Gefahr droht uns jedoch in Wirklichkeit nicht. Der Faktor  $e^{-mgr_0/\theta}$  ist äußerst klein. Wir wollen den Exponenten errechnen. Das erreicht man am einfachsten, wenn man den Bruch im Exponenten mit der Avogadroschen Zahl  $N$  erweitert. Im Nenner verwandelt sich  $N\theta$  in  $RT$  (vgl. Kap. 1), im Zähler  $Nm$  in die relative Molekülmasse. Der Erdradius beträgt  $6,4 \cdot 10^8 \text{ cm}$ , außerdem ist  $g \approx 10^3 \text{ cm/s}^2$ . Die absolute Temperatur  $T$  setzen wir gleich  $300 \text{ K}$ . Daraus ergibt sich folgende Gleichung:

$$\frac{Nmgr_0}{RT} = \frac{30 \cdot 10^3 \cdot 6,4 \cdot 10^8}{8,3 \cdot 10^7 \cdot 300} \approx 700,$$

$$e^{-700} \approx 10^{-300}.$$

So unerheblich wäre die Gleichgewichtsdichte der Atmosphäre im Unendlichen. Solch ein kleiner Wert hat keine reale Bedeutung.

Anders würde sich das bei der Mondatmosphäre (falls der Mond eine Atmosphäre hätte) auswirken. Beim Mond beträgt die entsprechende Zahl beispielsweise  $10^{-25}$ . Obwohl die Zahl klein ist, ist sie doch sinnvoll. Wenn die Atmosphärendichte auf der Mondoberfläche der Dichte der Erdatmosphäre ähnlich wäre ( $2,7 \cdot 10^{19}$  Moleküle/cm<sup>3</sup>), so bliebe im Unendlichen ein Atom pro Kubikmeter erhalten. In Wirklichkeit ist beim Mond jedoch nichts erhalten geblieben, denn die Mondatmosphäre hat sich dem Zustand des statistischen Gleichgewichts genähert, d. h., sie hat sich verflüchtigt. Geblieben sind winzigste Spuren, die um Milliarden Mal weniger dicht sind als die Erdatmosphäre. Der Grund für das Verschwinden der Mondatmosphäre ist leicht zu verstehen. Im vorigen Kapitel wurde gezeigt, daß in Übereinstimmung mit der Maxwell-Verteilung immer Moleküle mit beliebig großen Geschwindigkeiten entstehen können. Die zweite kosmische Geschwindigkeit ist auf dem Mond 12mal kleiner als auf der Erde. Deshalb konnte sich die Mondatmosphäre allmählich vom Mond entfernen, während die Zeitdauer, daß sich dieser Zustand auf der Erde einstellen könnte, praktisch unendlich lang ist. Wir möchten noch anmerken, daß der Mars, der vielleicht ist als die Erde, eine ausgesprochen dünne Atmosphäre hat, während die großen Planeten Jupiter und Saturn eine viel dichtere Atmosphäre haben.

Wir sagten bereits, daß man, wenn Zähler und Nenner der Größe mit der Avogadroschen Zahl multipliziert werden, die Boltzmann-Verteilung anwenden kann, ohne irgendeine Atomkonstante zu kennen. Die relativen Molekülmassen der Gase sind aus der Chemie bekannt und erfordern keine atomaren Messungen. Historisch gesehen, ist die erste Atomkonstante, die Avogadrosche Zahl, gerade mit der Boltzmann-Verteilung gefunden worden. Wenn es nämlich irgendwie gelingt,  $m$  unabhängig zu ermitteln, so kann man aus der Abhängigkeit der Dichte von der Höhe die Avogadrosche Zahl finden. In dieser Weise fand *J. Perrin* die Avogadrosche Zahl, wobei er von folgenden Überlegungen ausging.

Die Formel für  $n(h)$  bezieht sich nicht unbedingt auf Moleküle. Es versteht sich, daß hier nicht von Körpern die Rede ist, die so groß sind, daß man sie in die Finger nehmen könnte. Aber auf jeden Fall können es Teilchen sein, die sehr viele Moleküle enthalten. Solche Teilchen erhält man

beispielsweise, wenn man zwei Flüssigkeiten, die sich ineinander nicht lösen, sagen wir Fett und Wasser, sehr sorgfältig mischt. Milch ist beispielsweise solch ein Gemisch. Allerdings kann man auf frische, kuhwarne Milch die Formel der Abhängigkeit der Dichte von der Höhe noch nicht anwenden; die Fett- und Molketeilchen sind in ihr so sorgfältig gemischt, daß eine Wirkung der Schwerkraft auf die beiden Stoffe von etwas verschiedener Dichte schwer nachweisbar ist. *Perrin* verwendete keine Milch, sondern eine kolloidale Lösung von Mastix-Teilchen in Wasser. Im Gleichgewichtszustand war die Konzentration der Teilchen im Lösungsmittel am Gefäßboden bedeutend größer als im oberen Gefäßteil. Die kolloidalen Teilchen kann man für das Auge unmittelbar erkennbar machen, wenn man sie von der Seite beleuchtet, wie Staubteilchen im Sonnenstrahl. So stellte *Perrin* experimentell ein Bild der Funktion  $e^{-mgh/\Theta}$  auf. Der natürliche Logarithmus dieser Funktion ist  $\frac{mgh}{\Theta}$  oder  $\frac{Nmg h}{RT}$ . Der Proportionalitätsfaktor bei  $h$  ist  $\frac{Nmg}{RT}$ , also derselbe wie

bei einzelnen Molekülen. Aber die Masse  $m$  für die kolloidalen Teilchen kann man auf unabhängige Weise finden, wenn man weiß, wieviel einzelne kolloidale Teilchen aus einem Gramm des Ausgangsmaterials erhalten werden.

So erhielt man erstmalig zuverlässig die Avogadro'sche Zahl  $N$ . Das war ein echter Durchbruch in die atomare Welt. Die Teilung des Molekulargewichtes durch  $N$  ergibt echte und nicht relative Molekülmassen, nach dem elektrochemischen Äquivalent kann danach die elektrische Elementarladung berechnet werden usw. Durch das Studium der Eigenschaften großer „Mengen“ von Atomen und Molekülen gestattet die statistische Physik, elementare Konstanten einzelner Teilchen zu bestimmen.

## 4. Wärme und Arbeit

Die Grundlagen der Thermodynamik. Zwei Arten des „perpetuum mobile“. Gratismotoren. Ist axiomatische Thermodynamik notwendig? Versuche mit dem Kalorimeter. Phlogiston. Das mechanische Wärmeäquivalent. Vom Aderlaß zum Energieerhaltungssatz. Die Arbeit des Gases bei der Ausdehnung. Kreisprozesse. Wärme und Arbeit als Formen der Energieübertragung. Der erste Hauptsatz der Thermodynamik. Wann kann der Begriff „Wärmeinhalt“ benutzt werden?

Die Physik der Wärmeerscheinungen entwickelte sich lange Zeit unabhängig von der statistischen Physik. Genauer gesagt, die letztere hat sich von *Bernoulli* bis *Maxwell* fast nicht von der Stelle gerührt, während sich die Wärmetheorie, deren Entwicklung durch die Anforderungen der Technik stimuliert wurde, in derselben Zeit zu einem mächtigen Zweig der Physik, zur Thermodynamik, ausweitete.

In der Folge fanden *Boltzmann* und *Gibbs* die statistische Begründung der Thermodynamik, aber die Praxis kann nicht warten, und ursprünglich ging die Wissenschaft von der Wärme und ihre Verwandlung in Arbeit von einigen experimentellen Daten aus. Die Thermodynamik führte das Fehlschlagen der Versuche zahlloser unglücklicher Erfinder auf folgende zwei Prinzipien oder Axiome zurück:

1. Es ist unmöglich, ein Perpetuum mobile erster Art zu bauen. So nennt man eine Maschine, die kontinuierlich Arbeit leistet, ohne daß ihr ständig Wärme oder überhaupt Energie von außen zugeführt wird.

2. Es ist unmöglich, ein Perpetuum mobile zweiter Art zu bauen, d. h. eine Maschine, die beliebig lange auf Kosten der Wärme des sie umgebenden Mediums arbeitet. (Diese imaginäre Maschine muß von den realen „Gratis“-Motoren in der Art von Wind- oder Wasserkraftwerken unterschieden werden, die im Grunde genommen die Reserven der Sonnenenergie nutzen. Auch wenn wir in der Heizung Steinkohle verbrennen, verwenden wir auf der Erde angereicherte Sonnenenergie.)

Die axiomatische Darlegung der Thermodynamik, die auf den zwei Prinzipien aufgebaut ist, hat bis heute ihren pädagogischen Wert nicht verloren, da sie gestattet, neue Erkenntnisse bequemer an die Studierenden heranzuführen. Hier muß allerdings das Maß gewahrt werden: Ein übermäßiges Verfolgen der mathematischen Eleganz der Konstruktionen führt zum Vergessen des physikalischen Bildes, und selbst eine gewissenhafte Strenge ist ihres Sinnes beraubt, wenn Postulate verwendet werden, die heute mit Hilfe der Grundsätze der statistischen Physik völlig beweisbar sind.

Es ist kaum sinnvoll, ein Lehrbuch der technischen Thermodynamik für Ingenieure mit der Darlegung der Grundlagen der statistischen Physik zu beginnen. Dies wäre nur ein unnötiges Hemmnis beim Studium der Wirkungsweise von Wärmekraftmaschinen. Aber dort wird auch keine mathematische Axiomatik gefordert. Ein Physiker jedoch, der die Grundlagen der statistischen Physik nicht beherrscht, kann heute nicht als vollwertig angesehen werden. Dessen ungeachtet ist es interessant, dem Lauf der historischen Entwicklung der Wissenschaft im wesentlichen zu folgen und die einfachsten Grundlagen der Thermodynamik zu erklären, indem man sich auf die zwei Hauptsätze stützt. Dadurch kommt man leichter an die statistische Methode heran.

Beginnen wir mit einer ganz kurzen Übersicht über die Geschichte der Wärmelehre.

Als man begann, Wärmeerscheinungen im Kalorimeter zu studieren, wurde klar, daß man hierbei zweckmäßig einen speziellen Begriff, die Wärmemenge, einzuführen hatte.

Betrachten wir zunächst folgenden einfachen Versuch: 100 g Wasser bei einer Temperatur von  $80^{\circ}\text{C}$  werden mit 300 g bei  $40^{\circ}\text{C}$  gemischt. Welche Temperatur wird das Gemisch haben? Jeder Schüler weiß, daß man 100 mit 80 multiplizieren,  $300 \cdot 40$  addieren und durch 400 dividieren muß, was  $50^{\circ}\text{C}$  ergibt. Die Rechnung wird so ausgeführt, als hätte Wasser von  $80^{\circ}\text{C}$  einen der Temperatur proportionalen „Vorrat“, das von  $40^{\circ}\text{C}$  einen ebensolchen, seiner Temperatur proportionalen Vorrat, und dieser ganze Vorrat würde sich auflösen, „aufgehen“ in 400 Gramm Gemisch mit der Temperatur von  $50^{\circ}\text{C}$ .

Der nächste Schritt besteht darin, daß man in ein Kalorimeter Wasser und Öl hineingibt (Alkohol zu nehmen

wäre beispielsweise unzweckmäßig, da bei der Mischung mit Wasser zusätzliche Wärme entsteht). Jetzt ist es schon nicht mehr so einfach, eine resultierende Temperatur zu finden, da jeder Stoff durch einen speziellen Koeffizienten, die spezifische Wärme, charakterisiert werden muß. Es ist wesentlich, daß die spezifische Wärme einen gegebenen Stoff immer charakterisiert, unabhängig davon, womit der Stoff in Wärmekontakt steht. Wenn man beispielsweise die spezifische Wärme von Öl und Quecksilber im Verhältnis zum Wasser kennt, kann man die bei ihrer Mischung resultierende Temperatur ohne jedes Wasser berechnen. Bei der Berechnung dieser Temperatur muß man die Masse mit der Temperatur und außerdem noch mit der spezifischen Wärme multiplizieren. Dabei unterscheidet sich die vom Wasser abgegebene Wärme nicht von der Wärme, die das Quecksilber abgibt, als handele es sich um ein und dieselbe „Substanz“. Die Menge dieser „Substanz“  $Q$ , die von einem Körper aufgenommen wird, ist gleich der Menge, die von dem anderen abgegeben wird. Dabei wird  $Q$  definiert als  $mc(T_2 - T_1)$ . Hier ist  $c$  die spezifische Wärme (in Kalorien pro Gramm und Grad),  $T_2$  und  $T_1$  sind die End- und Anfangstemperaturen des Körpers,  $m$  ist die Masse in Gramm. Mit dieser Methode kann man nicht erklären, was Wärme ist, aber man kann, wenn man eine bestimmte Wärmemenge gleich Eins setzt, alle anderen Wärmemengen damit vergleichen. Heute ist die Kalorie solch eine Einheit, nämlich die Wärme, die nötig ist, um ein Gramm Wasser um ein Grad zu erwärmen. Eine Zeitlang wurde die Kalorie definiert durch die Wärmemenge, die benötigt wird, um 1 g Wasser von 14,5°C auf 15,5°C zu erwärmen; heute wird die Kalorie durch den direkten Anschluß an die mechanischen Einheiten definiert, und zwar durch die Gleichung  $1 \text{ cal} = 4,186 \text{ 8 J}$ .

Wenn aber ein Körper so viel Wärme erhält, wie ein anderer an ihn abgibt, so liegt die Analogie mit dem Umgießen von Wasser nahe, dessen Masse sich hierbei nicht verändert. Deshalb wurde mehr aus Bequemlichkeitsgründen als aus Notwendigkeit der Begriff einer besonderen „Wärmeﬂüssigkeit“, das Phlogiston, eingeführt. Gleichzeitig verband man die Wärme spekulativ mit der Molekülbewegung, aber da der Satz von der Erhaltung der Energie damals nicht einmal in der Mechanik eine genügend allgemeine Formulierung gefunden hatte, verbanden sich die molekularkineti-

schen Vorstellungen nicht mit der Erhaltung der Wärme. Zwar gab es naturphilosophische Aussagen über die Bedeutung der Bewegung, aber es gab kein exaktes quantitatives Maß der „Bewegung“.

Von der Erhaltung der Wärme konnte längst nicht in allen Fällen gesprochen werden. Am Ende des 18. Jahrhunderts lenkte *Lord Rumford* (*B. Thomson*) die Aufmerksamkeit darauf, daß beim Bohren von Kanonenrohren im Kugellauf Wärme frei wird. Es war offensichtlich, daß hier nicht Wärme aus Wärme entstand, wie bei den Kalorimeterversuchen, sondern Wärme aus Arbeit (bereits die Urmenschen machten Feuer durch Reibung!). Die Wärme kann ihrerseits Quelle der Arbeit sein. Es ist wesentlich, daß die wechselseitige Umwandlung von Wärme und Arbeit nicht in beliebigem Verhältnis vor sich geht, sondern daß immer ein ganz bestimmtes Äquivalent vorhanden ist: Eine kleine Kalorie entspricht 0,427 Meterkilopond. Also ist eine Kalorie nicht eine besondere Maßeinheit, die für eine spezielle physikalische Substanz, das Phlogiston, notwendig ist. Die Wärme kann in Einheiten der Arbeit oder der mechanischen Energie gemessen werden. Damit ein Körper die Arbeit  $A$  verrichtet und in seinen Ausgangszustand zurückgeht, muß eine Wärme  $Q = A$  aufgewendet werden.

Ferner sehen wir, daß  $Q$  tatsächlich den Wärmeüberschuß des Körpers darstellt,  $Q = Q_2 - Q_1$ , d. h. die Differenz zwischen der zugeführten Wärme  $Q_2$  und der abgegebenen Wärme  $Q_1$ . Der Körper verwandelt nur den Teil der Wärme in Arbeit, der in ihm verblieben ist.

Das kann man auch noch folgendermaßen ausdrücken. Der Körper hat in jedem Zustand eine bestimmte Energie  $E$ . Wenn er, nach geleisteter Arbeit, in diesen Zustand zurückkehrt, so bedeutet das, daß die Energieabgabe auf Kosten einer anderen Quelle, nämlich der Wärmequelle, ausgeglichen werden muß. Aus der Gleichung  $A = Q$  (das ist ein experimenteller Fakt, der aus der Existenz des mechanischen Wärmeäquivalents folgt) ist zu erkennen, daß die Energie des Körpers in einem beliebigen Zustand genau erhalten bleibt. Diese Aussage ist gleichbedeutend mit dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik: Aus einem beliebigen Vorrat kann man nicht unbegrenzt entnehmen, ohne ihn zu ergänzen. Nur ist hier nicht die Rede von einem Substanzvorrat, sondern von einem Energievorrat. Das Perpetuum mobile

erster Art ist deshalb unmöglich, weil der Energievorrat eines beliebigen endlichen Körpers begrenzt ist und nicht ohne Auffüllung verbraucht werden kann, ohne zu versiegen.

Von Kindheit an wird uns gelehrt, daß Atome und Moleküle real existieren und daß der Satz von der Erhaltung der Energie immer gültig sei. Deshalb mag alles oben Gesagte als trivial und selbstverständlich erscheinen: Körper bestehen aus Molekülen, die sich bewegen; das bedeutet, daß ihre Bewegungsenergie, wenn sie in Arbeit umgewandelt wird, unbedingt in der Gesamtbilanz berücksichtigt werden muß. Aber in den vierziger Jahren des vorigen Jahrhunderts und noch ein halbes Jahrhundert danach war die Atomistik ein rein hypothetischer Zweig der Physik, eher ein Erbe der Vergangenheit als ein experimentell untermauertes Gebiet. Der Satz von der Erhaltung der Energie war damals in der Mechanik nur ganz allgemein formuliert, und die Mehrzahl der Physiker verhielt sich zu weitläufigem Theoretisieren, gelinde gesagt, skeptisch.

Deshalb ist es nicht hoch genug zu bewerten, was es bedeutete, daß der Satz von der Erhaltung der Energie von der rein mechanischen Bewegung der Maschinen auf die Wärmeerscheinungen erweitert wurde. Das ist ein Verdienst von *Mayer*, *Joule* und *Helmholtz*. Es ist lehrreich, auf welchen verschlungenen Wegen sich die Wissenschaft entwickelt. *Mayer*, ein Schiffsarzt, heilte in den Tropen Matrosen, die vom Hitzschlag getroffen waren, mit der damals üblichen Methode des Aderlasses. Er achtete dabei auf die Färbung des abgelassenen Blutes. Auf einem für andere schwer begreiflichen Weg von Schlußfolgerungen kam er von hier zum ersten Hauptsatz der Thermodynamik. Der Satz von der Erhaltung der Energie, der in der Thermodynamik experimentell aufgestellt wurde, stimulierte seinerseits die Entwicklung der kinetischen Wärmetheorie.

Wir stellen jetzt eine Formel der mechanischen Arbeit in der Art auf, wie sie in den meisten Fällen in der Thermodynamik verwendet wird.

Wir betrachten ein Gas in einem Zylinder unter einem Kolben (Abb. 6). Der Gasdruck sei gleich dem äußeren, atmosphärischen Druck  $p$ . Wir erwärmen das Gas auf eine höhere als die Anfangstemperatur und behalten den Druck bei. Entsprechend der Clapeyronschen Gleichung dehnt sich das Gas aus. Welche Arbeit leistet das Gas dabei? Der Kolben

bewege sich um die Strecke  $x$ . Er bewegt sich gegen den äußeren, atmosphärischen Druck  $p$ . Die Kraft, gegen die Arbeit geleistet wird, beträgt  $ps$ , wenn die Kolbenfläche gleich  $s$  und  $p$  der Druck oder die Kraft pro Flächeneinheit ist. Der

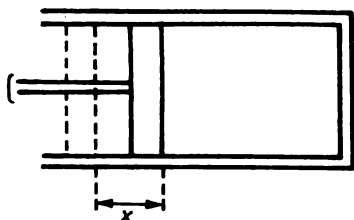


Abb. 6

Kolben durchläuft den Weg  $x$ , die Arbeit des Gases auf diesem Weg ist danach gleich

$$A = -psx.$$

Das Minuszeichen berücksichtigt, daß das Gas die Arbeit an das äußere Milieu abgibt und sich in einer Richtung bewegt, die der von außen angreifenden Kraft entgegengesetzt ist. Das Produkt  $sx$  ist nichts anderes als die Veränderung des Gasvolumens  $V_2 - V_1$  (vgl. Abb. 6). Folglich gilt

$$A = -p(V_2 - V_1).$$

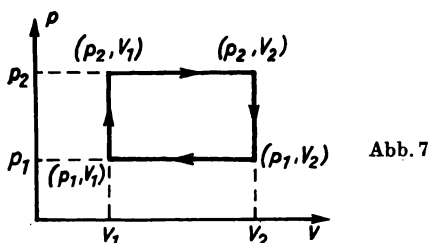
Wie bereits gesagt wurde, ist diese Größe gleich der Wärmemenge  $Q$ , die für die Erwärmung des Gases aufgewendet worden war.

Jetzt führen wir mit dem Gas folgende Prozesse durch:

1. Wir dehnen es bei dem Druck  $p_2$  vom Volumen  $V_1$  auf das Volumen  $V_2$  aus. 2. Wir kühlen es bei gleichbleibendem Volumen  $V_2$  ab. Dabei verringert sich sein Druck von  $p_2$  auf  $p_1$ . 3. Wir komprimieren das Gas bei gleichbleibendem Druck  $p_1$  vom Volumen  $V_2$  auf  $V_1$ . 4. Wir erwärmen das Gas bei gleichbleibendem Volumen  $V_1$ , so daß sich der Druck wieder auf  $p_2$  vergrößert.

Dieser geschlossene Kreisprozeß ist in Abb. 7 dargestellt. Welche Arbeit leistet das Gas im Endeffekt? Beim ersten Schritt leistet das Gas eine Arbeit, die nach der allgemeinen Formel gleich  $-p_2(V_2 - V_1)$  ist. Beim zweiten Schritt bleibt

der Kolben stehen, folglich leistet das Gas keine Arbeit. Beim dritten Schritt beträgt die Arbeit des Gases  $-p_1 (V_1 - V_2)$ . Das ist eine positive Größe, da sich die Gasenergie vergrößert. Faktisch leistet das äußere Milieu eine Arbeit am Gas. Beim



vierten Schritt ist die Arbeit wieder gleich Null. Als Bilanzgleichung erhält man

$$\begin{aligned} A &= -p_2 (V_2 - V_1) - p_1 (V_1 - V_2) \\ &= -(p_2 - p_1) (V_2 - V_1), \end{aligned}$$

d. h. die Rechteckfläche mit umgekehrtem Vorzeichen, dessen Konturen in Abb. 7 verstärkt und mit Pfeilen versehen sind.

Das umgekehrte Vorzeichen kommt dadurch zustande, daß das Gas das Rechteck in Pfeilrichtung durchläuft und bei der Ausdehnung eine größere Arbeit leistet, als bei der Kompression zugeführt wird. Die Bilanz der Arbeit ist daher negativ. Wenn die Pfeile in entgegengesetzter Richtung laufen würden, würde das Vorzeichen vor  $(p_2 - p_1) (V_2 - V_1)$  wechseln.

Nach dem Umlauf kehrt das Gas in seinen Ausgangszustand zurück. Folglich wird seine Energie wieder gleich der, die es vor dem Umlauf hatte. Inzwischen wurde die Arbeit  $A$  geleistet. Folglich muß dem Gas die Wärme  $Q = A$  zugeführt werden, damit der Satz von der Erhaltung der Energie erfüllt bleibt. Wenn sich zum Beispiel erwiese, daß  $Q < A$  wäre, so könnte ein Teil der Arbeit  $A - Q$  ausgenutzt werden und der Teil, der gleich  $Q$  ist, von neuem in Wärme verwandelt und dem Gas zugeführt werden. Im nächsten Kreisprozeß würde der Teil  $A - Q$  von neuem benutzt, und der Rest würde wieder dem Gas zugeführt usw. Auf diese Weise könnte man Arbeit in unbegrenzter Menge ohne eine

äußere Wärmequelle erhalten, d. h., es wäre gelungen, ein Perpetuum mobile erster Ordnung zu erhalten, was unmöglich ist. Zum gleichen Widerspruch mit dem ersten Hauptsatz würde die Annahme führen, daß  $Q > A$  sei. Dann ergäbe sich beim Durchlaufen des Kreisprozesses in umgekehrter Richtung der gleiche Widerspruch. Folglich ist der erste Hauptsatz der Thermodynamik gleichbedeutend mit dem Satz von der Erhaltung der Energie.

Es gibt noch eine andere Seite dieses Satzes, die sehr wichtig für das Verständnis des Folgenden ist. Es wird oft gesagt: „die Wärmeenergie“ eines Körpers. Dieser Ausdruck ist unkorrekt. In jedem Zustand, d. h. bei gegebenen  $p$  und  $T$  oder  $V$  und  $T$  (zwei dieser Werte ergeben den dritten), hat der Körper einen bestimmten Energiewert, aber nie eine bestimmte Wärme oder Arbeit. Im Kreisprozeß kann einem Körper eine beliebige Wärme oder Arbeit zugeführt werden, so daß er jedesmal in den Ausgangszustand zurückkehrt. In diesem Zustand „versteht“ der Körper selbstverständlich nicht, wieviel Wärme ihm zugeführt wurde oder wieviel Arbeit er abgegeben hat, aber dafür „weiß“ er, wieviel Energie in ihm enthalten ist. Diese Energie kann dem Körper bei der Ausdehnung abgenommen werden. Dann wird sie in Form von Arbeit oder in Form von Wärme beim Kontakt mit einem kälteren Körper übertragen. Also sind Arbeit und Wärme *keine Formen der Energie, sondern Methoden ihrer Übertragung* von einem System auf ein anderes. Arbeit wird übertragen bei der Vergrößerung oder Verkleinerung des Volumens, bei einer sogenannten makroskopischen, absolut dem Auge sichtbaren Veränderung eines Systems; Wärme wird beim Kontakt mit anderen Körpern auf mikroskopischem Wege, unsichtbar, in unmittelbarer Wechselwirkung zwischen den Molekülen übertragen. Die übertragene Wärme oder die geleistete Arbeit charakterisieren einen Prozeß, in dem die eine oder die andere Energieübertragung vor sich ging.

Wenn zum Beispiel das Gas unter dem Kolben aus dem Zustand  $(p_2, V_1)$  in den Zustand  $(p_2, V_2)$  übergeht, leistet es Arbeit, aber von Zustand  $(p_2, V_2)$  nach  $(p_1, V_2)$  findet keine Arbeit statt. Wärme wird beide Male abgegeben: Bei  $(p_2 V_1) \rightarrow (p_2 V_2)$  wird sie für die Vergrößerung des Volumens gebraucht, und bei  $(p_2 V_2) \rightarrow (p_1 V_2)$  wird sie zur Verringerung des Druckes abgeleitet.

Die einfachste Formulierung des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik lautet

$$E_2 - E_1 = Q + A.$$

Diese Form kann auf jeden Prozeß angewendet werden.  $E_2$  ist die Endenergie des Körpers,  $E_1$  seine Anfangsenergie,  $Q$  die Wärme, die dem Körper in dem gegebenen Prozeß übertragen wird, und  $A$  die Arbeit, die in diesem Prozeß von dem Körper erhalten wird.

Wenn der Übertragungsprozeß des Körpers bei gleichbleibendem Druck vor sich geht und die Arbeit nur am äußeren Milieu geleistet wird, dann ist  $A = -p(V_2 - V_1)$ . Wir bringen  $A$  auf die linke Seite der Gleichung und gruppieren die Terme um. Dann entsteht die Form

$$E_2 + pV_2 - (E_1 + pV_1) = Q.$$

Die Werte  $E_2 + pV_2$ ,  $E_1 + pV_1$  charakterisieren nicht mehr den Prozeß, sondern jeder einen bestimmten Zustand. Deshalb ist die spezielle Bezeichnung

$$W = E + pV$$

üblich. Mit dieser Bezeichnung gilt

$$W_2 - W_1 = Q.$$

Folglich wird die Wärme, wenn sie bei gleichbleibendem Druck übertragen wird, durch die Veränderung des Wertes  $W$  bestimmt, der für den Zustand charakteristisch ist. Deshalb heißt  $W$  in der Technik Wärmeinhalt. Im Kalorimeter geht der Wärmeaustausch unter eben diesen Bedingungen vor sich. Die Veränderungen von  $W$  für zwei Körper, die sich im Kalorimeter berühren, haben gleiche Werte und umgekehrte Vorzeichen. Das ist auch das begrenzte Erhaltungsgesetz, das mit dem Phlogiston „erklärt“ wurde. In Wirklichkeit enthält der Körper überhaupt keine Wärme (genausowenig wie er Phlogiston enthält), und der Terminus „Wärmeinhalt“ darf nicht zur Verwirrung führen. Wenn die Wärme nicht bei gleichbleibendem Druck übertragen wird, ist sie nicht gleich der Veränderung von  $W$ .

## 5. Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik

Der isotherme Prozeß. Der reversible Prozeß. Der adiabatische Prozeß. Die Ausdehnung eines Gases im Vakuum. Der Vergleich von reversiblen und irreversiblen Prozessen. Die Definition des Wirkungsgrades. Der Wirkungsgrad des Carnotschen Kreisprozesses. Der Vergleich des Wirkungsgrades zweier reversibler Motoren. Was ist Temperatur? Der absolute Nullpunkt. Reale und irreale Methoden der Erhöhung des Wirkungsgrades. Eine andere Formulierung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik. Noch etwas zum „Gratis-Motor“.

Dieses Kapitel ist der axiomatischen Seite des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik gewidmet.

Beginnen wir mit einem für die Thermodynamik außerordentlich wichtigen Begriff. Wir stellen uns vor, daß sich in einem Zylinder unter dem Kolben ein Gas befinde, das im Wärmegleichgewicht mit dem umgebenden Milieu sei. Wir bewegen den Kolben ganz langsam in den Zylinder hinein, damit das Gleichgewicht in keinem Moment gestört wird und die Temperaturen des Gases und der Umgebung gleichbleiben. Auf dieses Gas wenden wir das Boyle-Mariottesche Gesetz an: Der Druck verhält sich zum Volumen umgekehrt proportional. Ein Prozeß, der bei gleichbleibender Temperatur vor sich geht, wird *isotherm* genannt. Die Abhängigkeit von  $p$  und  $V$  bei isothermen Prozessen wird in Abbildung 8 gezeigt.

Nehmen wir an, daß sich bei der isothermen Kompression des Gases der Punkt, der den Gaszustand darstellt, in der  $(p, V)$ -Ebene aus der Stellung 1 in die Stellung 2 verlagert. Jetzt dehnen wir das Gas isotherm aus, indem wir von 2 nach 1 gehen. Dann durchläuft das Gas, wenn wir langsam genug vorgehen, dieselbe Zustandsfolge rückwärts wie beim ersten Prozeß. Deshalb gehört der unendlich langsame isotherme Prozeß zu den *reversiblen* Prozessen. Bei diesem Vorgang verändern wir beliebig langsam die makroskopische Charakteristik des Gases. In diesem Sinne müssen das Volumen oder die Abmessungen des Gefäßes, in dem sich das Gas befindet, als makroskopisch angesehen werden. Druck und

Temperatur sind keine solchen Charakteristika, da sie sich durch Mittelung der mikroskopischen Werte der Molekulgeschwindigkeiten ergeben. So ist der Druck ein mittlerer Impuls, der pro Zeit- und Flächeneinheit beim Aufprall der

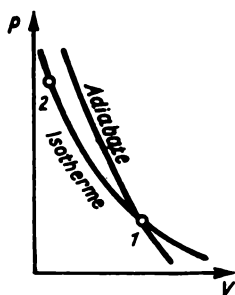


Abb. 8

einzelnen Moleküle auf die Gefäßwand übertragen wird. Die Temperatur hängt mit der mittleren Energie der Moleküle zusammen. Kurz gesagt, gehören Temperatur und Druck zu den konkreten Charakteristika des Zustands einer gegebenen Substanz, während das Volumen eine rein geometrische Größe ist, denn auch ein leeres Gefäß kann ein Volumen haben.

Ein anderer reversibler Prozeß ist in einem ideal wärmeisolierten Zylinder möglich. Dabei geht die Kompression des Gases ohne Wärmeaustausch mit dem umgebenden Medium, jedoch auch ohne Zerstörung des Wärmegleichgewichts innerhalb des Gases selbst vor sich. Anders gesagt, an allen Punkten der Substanz kann sich die Temperatur während der Kompression ausgleichen, sie verändert sich aber je nach Kompression abhängig vom Volumen. Auch dabei durchläuft das Gas eine für den gegebenen Prozeß charakteristische Zustandsfolge, nach welcher Seite sich das Volumen auch immer ändert. Dieser Prozeß im wärmeisolierten Zylinder wird *adiabatisch* genannt; auch er ist wie der isotherme Prozeß umkehrbar.

Natürlich sind beide Prozesse idealisiert: Man kann weder den Kolben unendlich langsam bewegen, noch kann man eine völlige Wärmeisolierung herbeiführen. Reale, in der Natur vorkommende Prozesse können dem isothermischen oder adiabatischen Prozeß nur mehr oder weniger ähnlich sein. Beispielsweise ist die Kompression der Luft in der

Schallwelle fast adiabatisch, weil die Luft ein schlechter Wärmeleiter ist und während der schnellen Schallschwingungen kein Wärmeaustausch zwischen komprimierten und expandierten Volumina stattfinden kann. Die Kurve der adiabatischen Kompression verläuft steiler als die Isotherme (vgl. Abb. 8).

Man kann leicht erklären, warum die Kurven gerade so verlaufen. Beim Komprimieren führen wir am Gas eine Arbeit aus. Da das Gas wärmeisoliert ist, wird die ganze Arbeit zur Vergrößerung seiner Energie aufgewendet. Nach außen wird keine Energie abgegeben. Dadurch wird das Gas erwärmt und hat folglich bei gleichem Volumen  $V$  einen größeren Druck als bei der isothermen Kompression, bei der sich die Temperatur nicht erhöht.

Wir wollen Beispiele auch für *irreversible* Prozesse anführen. Bei der Bewegung von Gasen und Flüssigkeiten mit endlichen Geschwindigkeiten entstehen in diesen Reibungskräfte, die zur Abgabe von Wärme führen. Wenn man den Bewegungsablauf umkehrt, wird ebenso wieder Wärme abgegeben.

Betrachten wir ein weiteres System (Abb. 9). Im Zylinderteil  $a$  befindet sich Gas, im Zylinderteil  $b$  herrscht im Anfangszustand Vakuum. Wenn man den Spalt in der Trennwand öffnet, fließt ein Teil des Gases in den Zylinderteil  $b$ . Dies

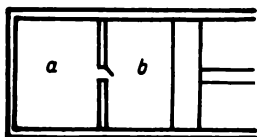


Abb. 9

geht ohne jeglichen Aufwand von äußerer Energie und mit derselben Geschwindigkeit vor sich, die beim Ausströmen des Gases festgestellt wird. Dies geschieht jedoch, ohne daß das Volumen von uns stetig verändert wird. Um das herausgeströmte Gas in das Volumen  $a$  zurückzuführen, muß ein Kolben bewegt werden, wobei eine Arbeit von außen geleistet wird. Um den irreversiblen Prozeß rückgängig zu machen, ist eine Arbeit nötig, die nicht aus dem direkten Prozeßverlauf des Systems erhalten werden kann.

Die Begriffe reversibler Prozeß und irreversibler Prozeß sind für die Thermodynamik außerordentlich wichtig.

Wir entwickeln ihre Grundthesen bei der Betrachtung von geschlossenen Kreisprozessen, die in Wärmekraftmaschinen auftreten. Ein Körper (Gas, Dampf) erhält Wärme von einem beliebigen Heizgerät, leistet eine Arbeit und muß dann,

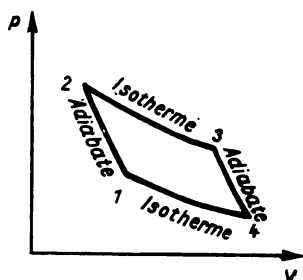


Abb. 10

um in seinen Ausgangszustand zurückzukehren und den nächsten Kreisprozeß zu beginnen, die Restwärme an ein Kältereservoir oder, was praktisch dasselbe ist, an das umgebende Milieu abgeben. Am wichtigsten für die Thermodynamik ist der *Carnotsche Kreisprozeß*. Er besteht aus zwei Isothermen und zwei Adiabatenabschnitten (Abb. 10), die zusammen ein krummliniges Viereck bilden. Da die Adiabaten steiler verlaufen als die Isothermen, sind sie die seitlichen Begrenzungslinien und die Isothermen die Grundlinien in Abbildung 10. Nur beim isothermen Prozeß wird Wärme zugeführt bzw. entnommen. Beim adiabatischen Prozeß ist das nicht der Fall. Also entspricht die obere Isotherme der Ausdehnung des Gases beim Wärmekontakt mit dem Heizgerät, die untere der Kompression beim Kontakt mit der Kühlanlage.

Das Gas soll von der Heizung eine Wärme  $Q_2$  erhalten und an die Kühlanlage eine Wärme  $Q_1$  abgeben. Dann erhält es im ganzen Kreisprozeß die Wärme  $Q = Q_2 - Q_1$ . In Übereinstimmung mit dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik entspricht dies der im Kreisprozeß geleisteten Arbeit  $A$ . Das Verhältnis der Arbeit  $A$  zu der vom Heizgerät abgegebenen Wärme  $Q_2$  wird als Wirkungsgrad des Wärmemotors bezeichnet.

Es gilt:

$$\text{Wirkungsgrad} = \frac{A}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2}.$$

Wir wollen den Wirkungsgrad zuerst für den Fall bestimmen, bei dem ein ideales Gas das Arbeitsmedium darstellt. Zur Vereinfachung der Berechnung betrachten wir ein so kleines Viereck, daß dessen Seiten annähernd als geradlinig gelten können. Vor allem müssen wir darauf hinweisen, daß sich der Energieinhalt des idealen Gases beim isothermen Prozeß nicht verändert: Es erhält gerade so viel Wärme, wie es Arbeit abgibt. Das trifft nicht nur für einen geschlossenen Zyklus zu, sondern auch längs einer Isothermen.

Zwischen den Molekülen des idealen Gases besteht keine Wechselwirkung. Folglich muß, damit die Gesamtenergie des Gases konstant bleibt, die mittlere Energie jedes Moleküls unverändert bleiben. Die Abstandsänderung der Moleküle untereinander, die bei der Volumenänderung des Gases auftritt, ist nicht mit einer Arbeitsleistung verbunden, wenn die mittlere Energie jedes Moleküls konstant bleibt. Die mittlere Energie der Moleküle ist der Temperatur proportional. Bei einem isothermen Prozeß behält also ein ideales Gas seine Energie bei. Dies bedeutet, daß die dem Gas zugeführte Energie genau der von ihm abgegebenen Arbeit entspricht.

Auf dem Abschnitt 23 (Abb. 10) wird eine Arbeit  $A_{23} = -p(V_3 - V_2)$  geleistet. Hier ist  $p$  ein beliebiger Mittelwert zwischen  $p_3$  und  $p_2$ . Da vorausgesetzt wird, daß die Differenz  $(V_3 - V_2)$  sehr klein ist, ist es gleichgültig, wie der Mittelwert aus  $p_3$  und  $p_2$  gebildet wird, ob man einfach  $p_2 = RT_2/V_2$  oder  $p_3 = RT_2/V_3$  nimmt oder ihn noch anders bildet. Wichtig ist nur, daß die Temperatur  $T_2$  im Abschnitt 23 unverändert bleibt. Die vom Gas auf dem Abschnitt 23 des Kreisprozesses geleistete Arbeit schreiben wir folglich so:

$$A_{23} = Q_{23} = \frac{RT_2(V_3 - V_2)}{V_2} = RT_2 \left( \frac{V_3}{V_2} - 1 \right).$$

Auf dem Abschnitt 41 erhält man analog folgendes:

$$A_{41} = Q_{41} = \frac{RT_1(V_1 - V_4)}{V_1} = -RT_1 \left( \frac{V_4}{V_1} - 1 \right).$$

Die vorhergehenden beiden Formeln sind nach einem Gesetz aufgebaut: Die Volumenänderung ist auf das Anfangsvolumen bezogen. Es kann gezeigt werden, daß die Proportion

$$\frac{V_3}{V_2} = \frac{V_4}{V_1}$$

erfüllt bleibt. Dazu ist es notwendig, die Abschnitte 12 und 34 zu betrachten. Es ist leicht zu sehen, daß die auf diesen Abschnitten geleistete Arbeit den gleichen Wert, aber umgekehrtes Vorzeichen aufweist. Tatsächlich ist an den Punkten 1 und 4 die Energie gleich, da die Punkte auf derselben Isotherme liegen. An den Punkten 2 und 3 ist die Energie auch gleich groß. Wärme wird auf den Abschnitten 12 und 34 nicht übertragen. Das bedeutet, daß die Energieänderungen nur auf Kosten der Arbeit vor sich gehen. Wenn die Energieänderungen gleich sind, aber umgekehrtes Vorzeichen aufweisen, so sind auch die Arbeiten mit entgegengesetztem Vorzeichen gleich. Folglich gilt

$$p_1 (V_2 - V_1) = p_4 (V_3 - V_4).$$

Wenn man die folgenden Formeln  $p_1 = RT_1/V_1$ ,  $p_4 = RT_1/V_4$  berücksichtigt, erhält man

$$\frac{RT_1}{V_1} (V_2 - V_1) = \frac{RT_1}{V_4} (V_3 - V_4).$$

Kürzt man  $RT_1$ , erhält man die Proportion  $V_2/V_1 = V_3/V_4$  oder, wenn man sie umstellt, die gesuchte Gleichung

$$\frac{V_3}{V_2} = \frac{V_4}{V_1}.$$

Jetzt ist es leicht, den Wirkungsgrad des Carnotschen Kreisprozesses, d.h. das Verhältnis  $(Q_2 - Q_1)/Q_2$ , zu bestimmen.

Wenn man berücksichtigt, daß die Faktoren  $\left(\frac{V_3}{V_2} - 1\right)$  und  $\left(\frac{V_4}{V_1} - 1\right)$  gekürzt werden können, erhält man:

$$\text{Wirkungsgrad} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}.$$

Der Wirkungsgrad des Carnotschen Kreisprozesses ist gleich der Temperaturdifferenz von Heiz- und Kühlanlage, geteilt durch die absolute Temperatur der Heizanlage.

Die Beziehung für den Wirkungsgrad wurde abgeleitet für einen infinitesimal kleinen Kreisprozeß, aber sie kann auch auf einen aus endlichen Volumenänderungen bestehenden Kreisprozeß übertragen werden. Dazu muß man den endlichen Carnotschen Kreisprozeß in infinitesimal kleine

Zyklen zerlegen (Abb. 11). Wärme und Arbeit der durch die gestrichelten Linien bezeichneten Prozesse heben sich in der Gesamtbilanz gegenseitig auf, da alle diese Linien zweimal in entgegengesetzter Richtung durchlaufen werden. Es bleiben

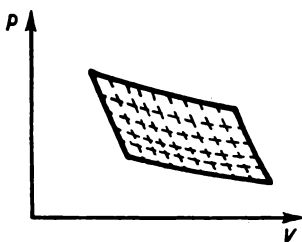


Abb. 11

nur die äußeren, geschlossenen Linien. Das führt nach einigen Berechnungen zu der früheren Formel für den Wirkungsgrad.

Jetzt wollen wir den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik anwenden. Wir setzen voraus, daß der Carnotsche Kreisprozeß nicht mit einem idealen Gas, sondern mit einem beliebigen Medium abläuft. Die Temperatur dieses Mediums wird mit einem Gasthermometer gemessen und so gewählt, daß sie wieder bei der Heizung gleich  $T_2$  und bei der Kühlung gleich  $T_1$  ist. Am einfachsten ist die Voraussetzung, daß außer dem Motor, der mit dem idealen Gas im Carnotschen Kreisprozeß arbeitet, ein Wärmemotor mit beliebigem Medium mit derselben Heiz- und Kühlanlage auch im Carnotschen Kreisprozeß arbeitet. Es wird behauptet, daß der Wirkungsgrad beider Motoren, wenn sie mit ideal reversiblen Prozessen arbeiten, gleich ist. Der Beweis wird durch Ausschluß des Gegenteils der Behauptung geführt. Wir nehmen an, daß einer der beiden Kreisprozesse einen größeren Nutzeffekt hat, d.h. bei gleichem Wärmeeaufwand der Heizung einen größeren Teil der Wärme in Arbeit umwandelt. Schreibt man die Größen, die zu diesem Motor gehören, mit einem Strich, wird folgendes vorausgesetzt:

$$Q_2' = Q_2, Q_1' < Q_1.$$

Das bedeutet, daß der nicht mit einem idealen Gas arbeitende Motor von der Heizung genausoviel Wärme aufnimmt, aber an die Kühlung weniger Wärme abgegeben wird.

Wir setzen beide Motoren auf eine gemeinsame Welle und lassen den mit dem größeren Wirkungsgrad in Gegenrichtung zu dem mit dem geringeren Wirkungsgrad rotieren. Der letztere nimmt, da er sich in dieser Richtung dreht, Wärme von der Kühlanlage auf und gibt sie an die Heizung ab. Wegen der Reversibilität des Kreisprozesses ändern einfach alle Werte der Wärme und der Arbeit bei diesem Motor das Vorzeichen, und der Motor verwandelt sich dadurch in eine Kühlanlage oder Wärmepumpe. Dabei ist nun die Wärmebilanz insgesamt nach Voraussetzung Null, da  $Q_2' = Q_2$ . Aus der Kühlung entnimmt die Wärmepumpe mehr Wärme, als der Motor an ihn abgibt, da  $Q_1 > Q_1'$  gilt. Die Kühlung hat bei jedem Zyklus eine negative Wärmebilanz  $Q_1' - Q_1$ . Die abgegebene Wärme  $Q_1 - Q_1'$  kann in nützliche Arbeit verwandelt werden, die dann völlig zu Lasten der Energie der Kühlung geht oder, was dasselbe ist, zu Lasten der Energie des umgebenden Milieus.

Damit wäre ein Perpetuum mobile zweiter Art realisiert, was aber unmöglich ist. Folglich kann der Wirkungsgrad des Carnotschen Kreisprozesses mit einem beliebigen Medium nicht größer sein als mit dem idealen Gas.

Die entgegengesetzte Voraussetzung kann in gleicher Weise widerlegt werden. Es ist lediglich nötig, daß der Motor mit dem idealen Gas in umgekehrter Richtung rotiert und der Antrieb von dem Motor mit dem größeren Wirkungsgrad kommt. Es entsteht wieder ein Widerspruch zum zweiten Hauptsatz der Thermodynamik.

Es bleibt eine einzige Möglichkeit übrig: Alle reversiblen Motoren, die bei einer gegebenen Temperaturdifferenz arbeiten, haben denselben Wirkungsgrad.

Damit aber ergibt sich eine Möglichkeit der Temperaturmessung unabhängig von der Thermometersubstanz. Die Temperatur muß mit dem Wirkungsgrad des reversiblen Wärmemotors gemessen werden. Wie wir jedoch bereits gezeigt haben, ist der Nutzeffekt proportional der Temperaturdifferenz von Heizung und Kühlung, wenn als (angenommenes) Arbeitsmedium ein ideales Gas verwendet wird. Also ergibt ein ideales Gas als Thermometersubstanz die einfachste Methode der Temperaturmessung. Deshalb wurde diesem Gas auch anfangs der Vorzug gegeben.

Wie erhält man einen Wirkungsgrad gleich Eins? Man muß  $T_1$  gleich Null setzen. Bei  $T = 0$  gibt es jedoch kein

Gas (es verflüssigt sich oder wird fest). Die richtige Definition des absoluten Nullpunktes besteht darin, daß der Wirkungsgrad gleich Eins ist, wenn die Kühlung unter Verwendung eines beliebigen Mediums bei  $T = 0$  arbeitet und die Heizung eine beliebige Temperatur ungleich Null hat.

Eine reale Möglichkeit der Erhöhung des Wirkungsgrades ergibt sich, wenn man die Temperatur der Heizung  $T_2$  erhöht. Dann ist bei gegebenem  $T_1$  das Verhältnis  $\frac{T_2 - T_1}{T_2}$  desto näher bei 1, je größer  $T_2$  ist.

Man könnte daran denken,  $T_1$  zu verkleinern und als Kühlmittel z. B. flüssige Luft zu verwenden. Dabei vergißt man, daß zur Verflüssigung der Luft Arbeit aufgewendet werden muß. Das ist genau so, als wollte man aus dem zwanzigsten Stockwerk ins Erdgeschoß gelangen und würde seinen Weg über den Keller nehmen. (In Institutionen mit unzumutbarer Organisation muß man manchmal solche Umwege machen.)

Wir haben eine absolute thermodynamische Temperaturskala aufgestellt. Zur Messung der Temperatur eines beliebigen Körpers muß dieser zur Heizung oder Kühlung eines Wärmemotors eingesetzt werden. Bei reversibler Arbeitsweise haben dieser Motor und ein zweiter mit einem idealen Gas entsprechender Temperatur den gleichen Wirkungsgrad.

Dieses Kapitel soll mit einer anderen, gleichwertigen Formulierung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik abgeschlossen werden: *Wärme kann nicht aus eigenem Antrieb von einem kalten Körper auf einen wärmeren übergehen.*

Im entgegengesetzten Fall müßte diese Wärme nicht unmittelbar zum kälteren Körper, sondern könnte über einen reversiblen Wärmemotor zurückkehren. Der Motor würde völlig zu Lasten der Wärme des kälteren Körpers arbeiten, d. h., der Motor wäre ein Perpetuum mobile. Und das gibt es ja nicht.

Wenn man Arbeit von außen hinzugibt, kann man natürlich Wärme von dem kälteren auf den wärmeren Körper übertragen. So wird bei Kühlaggregaten verfahren. Das Wesen des zweiten Hauptsatzes besteht darin, daß man keine kontinuierliche Arbeit erhalten kann, wenn man kein Wärmereservoir hat. Für die Erde ist dieses Wärmereservoir die Sonne. Mit ihrer Energie arbeiten zum Beispiel Windmotoren und Wasserkraftwerke. Solche Motoren heißen Sonnenkraft-

maschinen (sie sind gewissermaßen „Gratismotoren“). Ihre Arbeit widerspricht dem zweiten Hauptsatz selbstverständlich nicht.

Im ersten Kapitel war gesagt worden, daß die Temperatur des idealen Gases anstatt in Grad auch in Erg gemessen werden kann, wenn man keine überflüssige willkürliche Maßeinheit einführen will. Jetzt haben wir eine Methode des Temperaturvergleichs zwischen dem idealen Gas und einem beliebigen Körper, so daß auch hier dieselbe Temperaturskala verwendet werden kann. Aber der Übergang zu Erg geht über den Rahmen der axiomatischen Thermodynamik hinaus und erfordert das Heranziehen von Begriffen aus der Statistik.

## 6. Entropie

Die Aufgabe der phänomenologischen Thermodynamik. Die Definition der Entropie. Die Entropie als Zustandsfunktion. Der Wirkungsgrad der reversiblen und der irreversiblen Kraftmaschine. Die Änderung der Entropie als Maß für die Irreversibilität eines Prozesses.

Im Kapitel 4 wurde gesagt, daß die beiden Hauptsätze der Thermodynamik in Wirklichkeit keine Postulate sind. Sie können auf dem Wege der konsequenten Anwendung statistischer Methoden auf die Physik erhalten werden. Beim ersten Hauptsatz ist die Sache relativ einfach, da der Satz von der Erhaltung der Energie sowohl im Mikroskopischen als auch im Makroskopischen gültig ist. Dagegen hat der zweite Hauptsatz außer allgemeinen mechanischen Gesetzmäßigkeiten eine rein statistische Grundlage. Er ist nur für Gesamtheiten mit großer Anzahl von Molekülen sinnvoll.

Die Aufgabe dieses Kapitels ist es, eine Brücke von der reinen Thermodynamik zur mechanischen Statistik in Kapitel 7 zu schlagen. Nun mag der Leser denken, daß die Brücke nicht standfest genug ist, um zu dem komplizierten Apparat der analytischen Mechanik zu gelangen. Jedoch seit *Boltzmann* diese Brücke erbaute, sind viele Generationen von Physikern darübergegangen, und es sind nur die heruntergefallen (in die Kluft der Vergessenheit), die die Fundamente untergraben wollten.

Die auf den zwei Hauptsätzen beruhende Thermodynamik wird als phänomenologisch bezeichnet. Sie reiht die gesamten Wärmeerscheinungen in die Zahl der fundamentalen Prinzipien ein, begründet aber kein konkretes Modell der Molekularbewegung. Sie beschreibt zwar jede Erscheinung oder jedes Phänomen, woher auch ihre Bezeichnung herrührt, erklärt es aber nicht vollständig.

Ihre endgültige Form erhielt sie in der Mitte des vorigen Jahrhunderts von *Clausius* und *Kelvin*. Dabei spielt eine besondere physikalische Größe, die *Entropie*, eine entscheidende Rolle. Dieser Begriff soll jetzt definiert werden.

Wenn wir diesen Begriff verstehen wollen, müssen wir vorerst zu den Kreisprozeßdiagrammen, speziell zum Carnotschen Kreisprozeß, zurückkehren. Wir beginnen mit dem infinitesimal kleinen Kreisprozeß (s. Abb. 10, S. 49). Wie wir wissen, ist die Arbeit des Kreisprozesses gleich der Parallelogrammfläche 1234. Das System verrichtet in jedem Folgekreisprozeß diese Arbeit und kehrt dann in seinen Ausgangszustand zurück. Gerade deshalb darf nicht angenommen werden, daß das System eine Arbeits- oder Wärmereserve hat. Aber mit Hilfe dieser Darstellung kann eine Größe definiert werden, die in jedem Zustand einen ganz bestimmten Wert hat.

Im Kapitel 5 hatten wir die Wärmemengen gefunden, die den Kreisprozeßabschnitten 23 und 41 entsprechen, nämlich

$$Q_{23} = RT_2 \left( \frac{V_3}{V_2} - 1 \right) \quad \text{und} \quad Q_{41} = -RT \left( \frac{V_4}{V_1} - 1 \right).$$

Die Ausdrücke in den Klammern sind, wie früher schon gezeigt wurde, gleich, so daß die Beziehungen  $\frac{Q_{23}}{T_2}$  und  $\frac{Q_{41}}{T_1}$  dem Betrag nach gleich sind, aber verschiedenes Vorzeichen haben, was man auch so ausdrücken kann:

$$\frac{Q_{23}}{T_2} + \frac{Q_{41}}{T_1} = 0.$$

Am Ende eines reversiblen Kreisprozesses geht die Summe  $\sum Q/T$  gegen Null. Dabei ist  $Q$  die Menge der dem System reversibel übertragenen Wärme bei der Temperatur  $T$ . (Diese Wärmeübertragung gibt es beispielsweise beim isothermischen Prozeß.)

Die Beziehung  $\sum Q/T = 0$  gilt auch für den reversiblen Kreisprozeß mit endlichen Volumenänderungen. Das wurde mit Hilfe der Abbildung 11 in der Weise gezeigt, daß der gesamte Prozeß in Infinitesimalparallelogramme aufgeteilt wurde. Das ist nicht an den Carnotschen Kreisprozeß gebunden. Man kann bei anderen reversiblen Zyklen ebenso verfahren.

Nehmen wir nun einen beliebigen Zustand 1 des Systems und übertragen ihn reversibel in den Zustand 2 (Abb. 12,

ausgezogene Kurve). Wir erhalten für den Übergang 12 folgende Summe:

$$S = \sum_1^2 \frac{Q}{T}.$$

Dabei entsprechen die Ziffern 1 und 2 dem Anfangs- und dem Endzustand. Wir werden zeigen, daß diese Summe unabhängig vom Weg des Übergangs  $1 \rightarrow 2$  ist, ihren Wert nicht

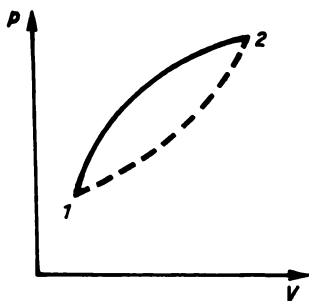


Abb. 12

verändert, wenn wir einen anderen reversiblen Weg gehen (Abb. 12, gestrichelte Kurve). Wenn wir nämlich auf dem gestrichelten Weg zum Zustand 1 zurückkehren, liegt insgesamt ein geschlossener Kreisprozeß vor. Für ihn gilt

$$S = \sum_1^1 \frac{Q}{T} = 0,$$

was soeben bewiesen wurde. Folglich hat die Veränderung von  $S$  auf der gestrichelten Kurve in der Richtung 12 die gleiche Größe, aber das umgekehrte Vorzeichen der Veränderung von  $S$  auf der ausgezogenen Kurve 12. Auf einem beliebigen Weg ist also die Größe

$$S = \sum_1^2 \frac{Q}{T}$$

die gleiche, wenn es sich nur um reversible Prozesse handelt. Dann kann man auch schreiben:

$$S = \sum_1^2 \frac{Q}{T} = S_2 - S_1,$$

d.h., man kann behaupten, daß ein beliebiger Zustand 1, 2 usw. immer einen bestimmten Wert  $S_1$ ,  $S_2$  usw. hat, analog dazu, daß er immer eine bestimmte Energie  $E_1$ ,  $E_2$  usw. besitzt.

Wenn die Arbeit unabhängig vom Weg ist, wie zum Beispiel im Schwerkraftfeld, wird sie durch die Veränderung der potentiellen Energie ausgedrückt:

$$A = - (U_2 - U_1),$$

wobei  $U_2$  und  $U_1$  der End- bzw. der Anfangslage des Punktes entsprechen. Nimmt man einen festen Wert für  $U_1$  an, erhält man einen eindeutigen Wert  $U_2$  in einem beliebigen Punkt, da  $A$  nach Voraussetzung nicht vom Weg abhängt.

Legt man einen konstanten Wert für  $S_1$  beliebig fest, so erhält man für einen jeden Zustand

$$S_2 = S_1 + \sum_1^2 \frac{Q}{T},$$

wobei der zweite Summand rechts, wie wir eben gesehen haben, auf einem beliebigen Weg errechnet werden kann. Auf diese Weise wurde eine völlig neue Zustandsgröße  $S$  gefunden. Sie wurde von *Clausius* eingeführt und *Entropie* genannt.

Der in Kapitel 5 besprochene unvorteilhafte Vorschlag, flüssige Luft als Kühlmittel für Wärmekraftmaschinen zu nehmen, ist gerade deshalb ungünstig, weil jeder Zustand durch einen definierten Wert der Entropie charakterisiert wird. Faktisch muß man die Kraftmaschine zusammen mit der flüssigen Luft als ein Arbeitssystem betrachten, aber als Kühleinrichtung wirkt wie immer das umgebende Medium. Bei der Abkühlung wird die Entropie der Luft zuerst geringer, dann aber, bei der Verwendung als Kühlgerät, nimmt sie zu, so daß der Wirkungsgrad im gesamten System im besten Fall (wenn keine irreversiblen Zusatzprozesse auftreten) gleich Null ist. Damit ist der Vergleich mit dem Herabsteigen aus der zwanzigsten Etage ins Erdgeschoß mit dem Umweg über den Keller gerechtfertigt. Jedem Niveau entspricht ein eigener Wert der potentiellen Energie, so wie jedem Zustand eine eigene Entropie entspricht.

Der Leser kann nun fragen: Was ist der physikalische Sinn der Entropie? Wir werden uns um die Antwort bemühen,

aber wir müssen vorausschicken, daß jeder physikalische Begriff oder jede Definition ausnahmslos von bekannten und gewohnten Tatsachen ausgeht. Die Entropie stellt keine Ausnahme dieses pädagogischen Gesetzes dar.

Wir wollen zuerst den Sinn der Entropie auf der Grundlage der phänomenologischen Thermodynamik erklären. Dazu muß folgende Behauptung aufgestellt werden: Unter den Wärmekraftmaschinen, die bei einer gegebenen Heizungstemperatur  $T_2$  und Kühlanlagentemperatur  $T_1$  arbeiten, hat eine reversible Maschine einen größeren Wirkungsgrad als jede irreversible. Es wird ein apagogischer Beweis (Ausschluß des Gegenteils) geführt. Wenn eine irreversible Maschine einen größeren Wirkungsgrad als die reversible hätte, würde sie an die Kühlung weniger Wärme  $Q_1' < Q_1$  abgeben, obwohl sie von der Heizung die gleiche Wärmemenge  $Q_2' = Q_2$  aufgenommen hat wie die reversible Maschine. Nach der Definition der reversiblen Kraftmaschine kann sie auch als Kühlanlage laufen, wenn von außen Arbeit zugeführt wird. Diese nehmen wir von der irreversiblen Kraftmaschine. Sie leistet während eines Kreisprozesses die Arbeit  $A' = Q_2' - Q_1' = Q_2 - Q_1'$ . Wir brauchen nicht diese ganze Arbeit, sondern nur den Teil  $Q_2 - Q_1$ , der kleiner ist als  $A = Q_2 - Q_1'$ , da  $Q_1'$  nach Voraussetzung kleiner ist als  $Q_1$ . Dann bleibt die Arbeit  $A' - A = Q_1 - Q_1'$  übrig, wobei diese Arbeit völlig zu Lasten der Kühlung des umgebenden Milieus geht. Das ist jedoch unmöglich. Also ist der Wirkungsgrad der irreversiblen Kraftmaschine kleiner als der der reversiblen, d.h.  $Q_1' > Q_1$ .

Das ganze System, das aus der Heizung, dem Kraftmaschinenpaar und der Kühlung (oder dem äußeren Milieu) besteht, kann als geschlossen angesehen werden. Entsprechend dem soeben geführten Beweis funktioniert es dann, wenn Arbeit von außen zugeführt wird, weil keine Wärme von der Heizung abgenommen wird,  $Q_2' = Q_2$ . Dieses System kann überhaupt keine Arbeit abgeben; denn es entstünde ein Widerspruch zum zweiten Hauptsatz. Eine irreversible Kraftmaschine arbeitet, entsprechend der Definition aller Kraftmaschinen, in einem geschlossenen Kreisprozeß, d.h., sie kehrt jedesmal in ihren Ausgangszustand zurück. Das erfordert jedoch Arbeit von außen (vgl. Kapitel 5). Wir haben aber bewiesen, daß die Entropie nur eine Funktion des Zustands ist, so daß eine Kraftmaschine, auch eine irre-

versible, am Ende des Kreisprozesses dieselbe Entropie hat wie am Anfang.

In Abbildung 13 ist der reversible Kreisprozeß durch eine ausgezogene Kurve, der irreversible durch eine gestrichelte Kurve gekennzeichnet. Die Fläche zwischen den gestrichelten Kurven ist kleiner als die zwischen den geschloss-

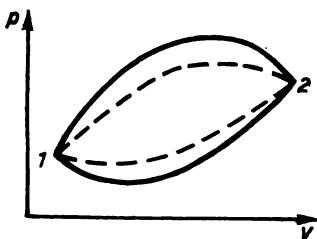


Abb. 13

senen. Das entspricht dem kleineren Wirkungsgrad der irreversiblen Kraftmaschine, aber die Entropie des Arbeitsmediums ist in Punkt 1 genau definiert. Obwohl sich ein Zustand in Wirklichkeit längs der gestrichelten Kurve verändert, betrachteten wir außerdem irreversibel eine idealisierte reversible Veränderung und konnten zu demselben Zustand 1 mit der genau definierten Entropie  $S_1$  zurückkehren.

Wo verändert sich nun die Entropie im Ergebnis eines irreversiblen Prozesses in unserem System, das aus einer Kraft- und einer Kühlmaschine besteht? Die Heizung gibt die Wärme  $Q_2$  ab und erhält den gleichen Betrag wieder bei derselben Temperatur, so daß sich ihre Entropie nicht ändert:

$$\frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_2'}{T_2} = 0.$$

Die Entropie der Kühlung bzw. des umgebenden Milieus wächst:

$$-\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2'}{T_1} = \frac{-Q_1 + Q_1'}{T_1} > 0.$$

Wir müssen bedenken, daß die Kühlung die Wärme  $Q_1'$  von der irreversiblen Kraftmaschine erhält und die Wärme  $Q_1$  an die reversible abgibt. Da das äußere Milieu immer als sehr groß angenommen werden kann, verändert sich seine Tem-

peratur bei der Übertragung der Wärme  $Q_1'$  nicht. Da die isothermische Wärmeübertragung reversibel ist, bestimmt die eben geschriebene Formel das Vorzeichen für die Veränderung der Entropie des äußeren Mediums:

$$S_2 - S_1 = \Delta S > 0.$$

Wir haben ein völlig geschlossenes System vor uns: die rein mechanische äußere Arbeitsquelle, z. B. eine auf eine bestimmte Höhe angehobene Last, die Heizung, die Kühlung und das Maschinenpaar. In diesem System gibt es ein irreversibles Kettenglied, nämlich eine der beiden Kraftmaschinen. Es hat sich gezeigt, daß die Entropie des Systems, wie aus dem zweiten Hauptsatz folgt, beständig wächst. Die Veränderung der Entropie eines geschlossenen Systems kann daher als Maß für die Irreversibilität der in ihm ablaufenden Prozesse angesehen werden.

Die etwas künstliche Konstruktion mit zwei Kraftmaschinen, der Heizanlage und der Kühlanlage war nur nötig, um den zweiten Hauptsatz bequemer anwenden zu können. Dies ist jedoch nicht unbedingt notwendig, aber es hilft bei der Erläuterung. Der Sinn des erhaltenen Resultats besteht darin, daß jeder irreversible Prozeß in einem geschlossenen System zum Anwachsen der Entropie des Systems führt. Nimmt man das Gegenteil an, stellt sich nach einiger Überlegung immer heraus, daß es dann theoretisch möglich wäre, ein Perpetuum mobile zweiter Art zu bauen.

Der besondere Wert der Entropie in einem geschlossenen System besteht darin, daß man nach der Einführung dieses Begriffes nicht in jedem Einzelfall den apagogischen Beweis heranziehen muß, sondern die notwendigen Größen direkt durch die Entropie berechnen kann. In diesem Buch haben wir nicht vor, thermodynamische Berechnungen durchzuführen. Für uns besteht der Wert der Entropie darin, daß sie eine direkte Deutung auf der Grundlage der Molekularvorstellungen der statistischen Physik gestattet. Damit erhalten wir auch eine statistische Erklärung des Begriffes der Reversibilität. Es ist im Rahmen des vorliegenden Buches nicht möglich, dies in großer Allgemeinheit der Betrachtung zu tun: als Modellsystem soll das ideale Gas gewählt werden.

## 7. Die statistische Erklärung der Entropie

Die Veränderung der Entropie bei der Ausströmung eines Gases ins Vakuum. Die Wahrscheinlichkeit des Unwahrscheinlichen. Die natürlichen Logarithmen. Was ist die Zahl  $e$ ? Die Entropie und der Logarithmus der Wahrscheinlichkeit. Das Perpetuum mobile zweiter Art — eine unendlich unwahrscheinliche Maschine. Das Gesetz vom Anwachsen der Entropie und die Reversibilität der Gesetze der Mechanik. Muß man den Wärmetod fürchten? Der Maxwellsche Dämon. Die Lösung des Paradoxons mit dem Dämon.

Kehren wir noch einmal zur Abbildung 9 (S. 48) zurück. Wir nehmen an, daß sich im Zylinder ein ideales Gas befindet, das ins Vakuum ausströmt und dabei einen irreversiblen Prozeß durchläuft. Wenn sich der Kolben in Ruhe befindet, ist das System, in dem dieser Vorgang abläuft, geschlossen.

Dann wird aber der irreversible Prozeß unbedingt von einer Vergrößerung der Entropie begleitet. Zuerst rechnen wir aus, um wieviel die Entropie anwächst, wenn sich das Volumen um einen infinitesimal kleinen Wert vergrößert, indem es von  $V_1$  zu  $V_2$  wächst (d.h., die Differenz  $V_2 - V_1$  ist beliebig klein relativ zu  $V_2$ ).

Um die Entropieänderung zu finden, genügt es, die Wärmemenge  $Q$  zu definieren, die dem Gas im reversiblen Prozeß zugeführt werden muß, damit sich sein Volumen von  $V_1$  auf  $V_2$  vergrößert. Dabei muß man beachten, daß die Energie des idealen Gases nur von seiner Temperatur abhängt. Da bei der Expansion in das Vakuum keine Arbeit geleistet wird und keine Wärme zu- oder abgeführt wird, bleibt die Energie des Gases erhalten. Folglich ändert sich auch die Temperatur nicht. Das zeigt, daß ein reversibler Prozeß, bei dem das Gas in den Ausgangszustand zurückkehren kann, isotherm verläuft. Bei diesem Prozeß muß der Kolben im Zylinder bis an die Trennwand geschoben werden, damit das Gas in den Zylinderteil  $V_1$  zurückgedrückt wird.

Alle weiteren Erörterungen betreffen sehr kleine Volumenänderungen, d.h., wir nehmen an, daß  $V_2 - V_1 \ll V_2$  ist.

Dann verändert sich bei der Kompression der Gasdruck fast nicht und kann als ein mittlerer Druck  $p$  bezeichnet werden. Bei der Kompression wird eine Arbeit  $A = p(V_2 - V_1)$  an dem Gas geleistet. Beim isothermen Prozeß hat auch die Wärme  $Q$ , die dem Gas zur Ausdehnung von Volumen  $V_1$  auf  $V_2$  zugeführt werden muß, denselben Wert und dasselbe Vorzeichen. Da Anfangs- und Endzustand des Gases beim reversiblen und irreversiblen Prozeß gleich sind, wird die Entropieänderung nach folgender Formel berechnet:

$$S_2 - S_1 \equiv \Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{p}{T} (V_2 - V_1).$$

Ob  $p = \frac{RT}{V_2}$  oder  $p = \frac{RT}{V_1}$  zutrifft, ist bei unendlich kleinen Volumenänderungen unwesentlich. Daher kann man sagen:

$$\Delta S = R \frac{V_2 - V_1}{V_2}.$$

Das Vorzeichen ist richtig, da sich bei Expansion des Gases ins Vakuum die Entropie vergrößern muß.

Zur Erklärung der vorliegenden Prozedur sei noch folgendes gesagt: Als das Gas ins Vakuum ausströmte, stellte es ein geschlossenes System dar, und seine Entropie wuchs an. Aber die Entropie ist eine Funktion des Zustandes, und deshalb muß die Entropie des Gases um so viel verringert werden, wie sie sich bei der irreversiblen Ausdehnung vergrößerte, damit das Gas in seinen Ausgangszustand zurückkehren kann. Von allein verringert sich die Entropie nicht. Wenn man das erreichen will, muß dem Gas eine Arbeit von außen zugeführt werden, und zwar z.B. durch isotherme Kompression. Dabei muß von dem Gas die Wärme  $Q$  reversibel an das äußere Medium abgegeben werden. Es verringert sich die Entropie des Gases, und die Entropie des Milieus vergrößert sich. Die Gesamtentropie von Gas und Umgebung verändert sich nicht, was beim reversiblen Prozeß auch so sein muß.

Gehen wir jetzt zur statistischen Berechnung der Größe  $S$  über. Wir nehmen an, daß das Gas bereits ins Vakuum ausgeströmt ist und das Volumen  $V_2$  angenommen hat. Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, daß das Gas spontan wieder

das Anfangsvolumen  $V_1$  annimmt? Die Wahrscheinlichkeit, ein Molekül im Zylinderteil  $V_1$  zu finden, ist bekanntlich gleich  $q = \frac{V_1}{V_2}$ . Wenn insgesamt  $N$  Moleküle vorliegen, so ist die Wahrscheinlichkeit, alle im Zylinderteil  $V_1$  zu finden, gleich  $q^N = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^N$ . Die Moleküle gelangen in den Teil  $V_1$  völlig unabhängig voneinander. Deshalb wird die Wahrscheinlichkeit mit  $N$  potenziert. Wir logarithmieren diesen Ausdruck jedoch nicht auf der Basis 10, sondern auf der Basis  $e = 2,718 \dots$ . Über diese Zahl wurde in Kapitel 2 gesprochen. Der Logarithmus auf der Basis  $e$  wird natürlicher Logarithmus genannt und mit  $\ln$  bezeichnet. Der gesuchte Logarithmus der Wahrscheinlichkeit ist

$$\ln q^N = N \ln q = N \ln \frac{V_1}{V_2}.$$

Jetzt bedienen wir uns des Umstandes, daß sich  $V_1$  nach Voraussetzung unendlich wenig von  $V_2$  unterscheidet. Dazu schreiben wir  $V_1/V_2$  in folgender Form:

$$\frac{V_1 - V_2 + V_2}{V_2} = 1 - \frac{V_2 - V_1}{V_2}.$$

Diesen Wert müssen wir logarithmieren. Wir benennen

$$x \equiv \ln \left( 1 - \frac{V_2 - V_1}{V_2} \right).$$

Diesen Ausdruck nehmen wir als Potenz:

$$e^x = e^{\ln \left( 1 - \frac{V_2 - V_1}{V_2} \right)}$$

Die Symbole  $e$  und  $\ln$  heben sich nach der Definition von  $\ln$  gegenseitig auf. Folglich gilt

$$e^x = 1 - \frac{(V_2 - V_1)}{V_2}.$$

Hieraus findet man  $x$ . Vor allem ist zu sehen, daß der Wert  $x$  sehr nahe bei Null liegt, da  $e^0 = 1$ , wie jede Zahl in der nullten Potenz; der Zusatz  $\frac{V_2 - V_1}{V_2}$  ist sehr klein.

Nun wollen wir schließlich die Grundeigenschaft der Zahl  $e$  direkt benutzen. In der Mathematik bezeichnet  $e$  folgenden Grenzwert:

$$e = \lim_{k \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{1}{k}\right)^k$$

(lies:  $e$  ist der Grenzwert von ... für  $k$  nach unendlich). Dieser Grenzwert ist endlich und gleich  $2,718 \dots$ . Folglich gilt

$$e^x = \lim_{k \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{1}{k}\right)^{kx}$$

Wir benennen um:  $kx \equiv n$ ,  $\frac{1}{k} = \frac{x}{n}$ . Wenn  $k \rightarrow \infty$  strebt, so geht  $kx$  ebenfalls nach Unendlich. Folglich schreiben wir:

$$e^x = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{x}{n}\right)^n$$

Der Klammerausdruck kann als Newtonsches Binom geschrieben werden:

$$e^x = \lim_{n \rightarrow \infty} \left[1 + \frac{x}{n} \cdot n + \frac{x^2}{n^2} \frac{n(n-1)}{2} + \dots\right] = 1 + x + \frac{x^2}{2} + \dots,$$

da bei unendlichem  $n$  die Eins relativ zu  $n$  in den runden Klammern vernachlässigt werden kann und  $\frac{n(n-1)}{n^2}$  im

Grenzfall gegen 1 geht wie auch die von  $n$  abhängigen folgenden Koeffizienten. Die einfache Form der Formel für  $e^x$  erklärt bis zu einem gewissen Grade die besonderen Bequemlichkeiten, die mit der Wahl der Zahl  $e$  als Basis des Logarithmus zusammenhängen.

Wenn schon  $x$  sehr klein ist, ist sein Quadrat  $x^2$  noch viel kleiner, so daß gilt:

$$e^x \approx 1 + x = 1 - \frac{V_2 - V_1}{V_2}.$$

Hieraus ergibt sich

$$x = \ln\left(1 - \frac{V_2 - V_1}{V_2}\right) \approx -\frac{V_2 - V_1}{V_2}.$$

Schließlich ist der Logarithmus der Wahrscheinlichkeit, daß sich das Gas spontan im kleineren Zylinderteil  $V_1$  sammelt, gleich

$$-N \frac{V_2 - V_1}{V_2}.$$

In dem Moment, wo der Schlitz in der Trennwand geöffnet wird, befindet sich das Gas in diesem künstlich geschaffenen unwahrscheinlicheren Zustand. Also vergrößert sich bei der Ausdehnung ins Vakuum der Logarithmus der Wahrscheinlichkeit um  $N \frac{(V_2 - V_1)}{V_2}$ .

Jetzt vergleichen wir dies mit der von uns angenommenen Veränderung der Entropie des Gases bei der Expansion ins Vakuum. Wir bemerken, daß sich nur die Maßeinheiten unterscheiden. Wenn der Logarithmus der Wahrscheinlichkeit mit  $\frac{R}{N}$  multipliziert wird, stimmt er völlig mit der Entropieänderung beim irreversiblen Prozeß überein.

Wir sind so zu einer fundamentalen Schlußfolgerung gelangt. Der irreversible Prozeß ist der Übergang eines Systems von einem Zustand bestimmter Wahrscheinlichkeit in einen wahrscheinlicheren Zustand. Der Logarithmus der Wahrscheinlichkeit eines Zustandes stimmt bis auf einen konstanten Faktor mit der Entropieänderung des Zustands überein.

Den Zusammenhang von Entropie und Wahrscheinlichkeit eines Zustands fand *Boltzmann* in den 70er Jahren des 19. Jahrhunderts, zu dieser Zeit jedoch nur für das ideale Gas. Die allgemeine statistische Begründung der Thermodynamik ist ein Verdienst von *J. W. Gibbs*. Seine Arbeiten auf diesem Gebiet entstanden um die Jahrhundertwende. Insgesamt führen die Arbeiten von *Gibbs* unmittelbar zur Quantentheorie, obwohl er von klassischen Vorstellungen ausging.

Die statistische Begründung gestattet es, das Wesen des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik zu verstehen. Wir machen den Versuch, eines der irrationalen Modelle des Perpetuum mobile zweiter Art zu betrachten. Wir nehmen an, daß in der Apparatur, die auf der Abbildung 9 dargestellt ist, folgendes vor sich geht. Das Gas hat sich spon-

tan in dem kleineren Volumen  $V_1$  gesammelt, danach wird der Kolben dicht an die Trennwand geschoben. Das Gas soll sich jetzt durch die Öffnung ausdehnen. Wir veranlassen es, sich isotherm und reversibel auszudehnen. Dann führt es eine Arbeit aus, und die nötige Wärme wird aus dem umgebenden Medium genommen. Der Kreisprozeß schließt sich. Wenn der Kolben extrem rechts steht, soll sich das Gas wieder spontan im Volumen 1 sammeln und im zweiten Kreisprozeß eine reversibel isotherme Expansion beginnen. Die Arbeit geht zu Lasten einer Wärmezufuhr aus dem äußeren Medium, d.h., wir haben unverhofft ein Perpetuum mobile zweiter Art „erfunden“. Die phänomenologische Thermodynamik war an dieser Stelle am Ende.

Die Statistik jedoch kann erklären, warum solch eine Maschine unmöglich ist. Sie ist einfach unendlich unwahrscheinlich. Die Wahrscheinlichkeit, daß sich das Gas auch nur ein einziges Mal aus dem größeren ins kleinere Volumen begibt, ist äußerst gering. Aber völlig unmöglich ist es, daß dies regelmäßig während der Arbeit der Maschine geschieht.

Wir wollen den Grad der Unwahrscheinlichkeit des einmaligen Ereignisses, das die Grundlage der eben beschriebenen Maschine darstellt, abschätzen. Es soll  $V_1 = \frac{V_2}{2}$  gelten. Dann befindet sich ein Molekül mit der Wahrscheinlichkeit  $\frac{1}{2}$  in dem kleineren Volumen und  $N$  Moleküle mit der Wahrscheinlichkeit  $(\frac{1}{2})^N$ . Wenn wir diese Zahl ins Dezimalsystem übertragen, erhalten wir  $\frac{1}{2} = 10^{-0,3}$ , für  $N$  nehmen wir die Avogadrosche Zahl  $6 \cdot 10^{23}$ . Das ist eine charakteristische Zahl von Molekülen in einem makroskopischen Volumen. Die gesuchte Wahrscheinlichkeit ist gleich  $10^{-2 \cdot 10^{23}}$ , d.h. gleich Eins, geteilt durch  $10^{2 \cdot 10^{23}}$ . Möge sich der Leser veranschaulichen, wieviel Jahre lang er Nullen schreiben müßte, wenn er diese Zahl schreiben wollte! Wir erinnern nur daran, daß der Erfinder des Schachspiels als Belohnung insgesamt  $2^{64} = 10^{27,7}$  Weizenkörner forderte. Hier aber handelt es sich um die Zahl  $10^{2 \cdot 10^{23}}$ !

Wenn man annimmt, daß ein Molekül in einer tausendstel Sekunde aus der linken in die rechte Gefäßhälfte hinüberwechselt, so müßte man auf die beschriebene Situation  $10^{(2 \cdot 10^{23} - 3)}$  Sekunden warten. Von einer Zahl mit  $10^{23}$  Nullen könnten wir nur drei abziehen!

In dem betrachteten Fall haben wir uns das Perpetuum mobile sozusagen in nackter Form vorgestellt. Für gewöhnlich versteckt es sich in den verschiedenen Varianten der Erfinder beabsichtigt oder unbeabsichtigt, so daß sich manchmal wohlmeinende Fürsprecher finden (besonders unter Leuten, die ihre Ausbildung vorzeitig abgebrochen haben, oder unter solchen, denen die Kunst des Lesens und Schreibens zum Nachteil gereichte).

Nichts würde uns daran hindern, den in Abbildung 9 dargestellten Apparat zwar nicht zum Entnehmen der Wärme aus der äußeren Umgebung, aber, wenn von außen Arbeit zugeführt würde, als Wärmequelle zu benutzen. Dabei wird der Kolben so schnell auf die rechte Seite gebracht, daß das Gas nicht sofort folgen kann und erst nach der Bewegung des Kolbens den zusätzlichen  $(V_2 - V_1)$ -Raum ausfüllt. Danach wird es mit dem Kolben isotherm auf  $V_1$  komprimiert, wobei Wärme, die so groß ist wie die aufgewendete Arbeit, an das äußere Medium abgegeben wird. Der irreversible Teil des Kreisprozesses ermöglicht die Arbeit des gesamten Apparates nur in einer Richtung. Die Gegenrichtung des Arbeitsablaufs ist unmöglich.

Wir sehen um uns herum und in uns selbst ständig Prozesse, die nur in einer Richtung verlaufen, deren Existenz aber durch die Verbindung mit lebenden Organismen ein wenig verschleiert ist. Es ist noch nicht völlig bekannt, wie sie funktionieren. Im Beispiel mit dem Kolben handelt es sich um ein rein mechanisches System, aber nur wegen der sehr großen Zahl der sich völlig unregelmäßig bewegendenden Moleküle hat es ein praktisch nicht umkehrbares Kettenglied. Dies genügt, daß die Prozesse in diesem System nur in einer Richtung verlaufen können.

Manchmal findet man diese Situation etwas paradox. Der statistischen Mechanik liegt die gewöhnliche Mechanik *Newtons* zugrunde, die keine bevorzugte Zeitrichtung kennt. Ihre Gesetze sind vollkommen reversibel. Wenn beispielsweise alle Planeten auf einmal auf ihren Bahnen umkehren würden und mit der gleichen Geschwindigkeit in entgegengesetzter Richtung fliegen würden, bliebe im Sonnensystem alles beim alten. Deshalb können wir fragen: Wenn die Moleküle des Gases, das ins Vakuum ausströmte, dasselbe machen würden, würde sich dann das Gas im Anfangs-Zylinderteil sammeln?

Das würde es unbedingt tun, wenn die Gefäßwände ihrerseits nicht aus Molekülen bestünden, die sich auch ganz unregelmäßig bewegen. Wollte man die Gasmoleküle zwingen, sich die ganze Zeit streng entgegen jener Richtung zu bewegen, die sie beim Auseinanderfliegen inne hatten, müßte man Stöße gegen die Gefäßwände vollführen, die eine exakte Umkehrung der Bewegung verursachten. Aber das Gefäß ist seinerseits nicht gegen die äußere Umgebung isoliert, so daß man auch dort alle Moleküle rückwärts bewegen müßte. Mit einem Wort, zur Umkehrung eines irreversiblen Prozesses müßte man die Richtung der Zeit verändern oder alles, was es auf der ganzen Welt gibt, zwingen, sich genau in Gegenrichtung zu bewegen.

Aber man könnte auch so fragen: Ist denn die physikalische Richtung der Zeit nicht tatsächlich durch den Lauf irreversibler Prozesse definiert? Man möchte sofort bestätigend antworten, muß aber mit unangenehmen Gegenfragen rechnen. Solch eine grundlegende Frage stellte *Clausius*. Wenn das Weltall schon unendlich lange besteht, warum hat es dann das völlige statistische Gleichgewicht bis heute noch nicht erreicht? Warum erreichte die Entropie aller seiner Teile nicht den höchsten Wert?

Einen Ausweg aus dieser Schwierigkeit suchte *Boltzmann*. Er nahm an, daß irgendwann vor sehr langer Zeit im Weltall eine sehr große spontane Störung des Gleichgewichts stattgefunden hat. Als Ergebnis bildete sich die bekannte Welt der Planeten, Sterne und Galaxien. Daß dieses Ereignis unwahrscheinlich ist, darf uns nicht wundern – wenn es nicht eingetreten wäre, könnte sich niemand wundern. Dafür, daß wir existieren und denken können, würden eventuell Sonne und Erde genügen. Die Galaxien wären überflüssig. Um nicht in inhaltsloses Gerede zu verfallen, sagen wir unumwunden, daß die Hypothese *Boltzmanns* nicht überzeugend ist.

Was soll sich aber andererseits in der Zukunft ereignen? Der Prozeß der Annäherung an das Wärmegleichgewicht geht mit endlicher Geschwindigkeit vor sich und kann nicht ewig dauern: Irgendwann muß es so weit sein. Dann geht der Wirkungsgrad aller Wärmekraftmaschinen gegen Null. Die Energie wird sich überall gleichmäßig verteilen, d.h., ihre Quellen werden versiegen. Dieser gedachte zukünftige Zustand wird als Wärmetod bezeichnet.

Diese eschatologischen Schlußfolgerungen aus der Physik (die Eschatologie ist die Lehre vom Ende der Welt) gefielen durchaus nicht allen, da man annehmen sollte, daß die Wissenschaft den Menschen zur Unterwerfung der Natur befähigen und nicht eine freudlose Zukunft voraussagen sollte. Der Kampf gegen die Konzeption des Wärmetods verstummte ein wenig, als die Prinzipien und Fakten der relativistischen Kosmologie, d.h. der Wissenschaft von der Geschichte und dem Aufbau des Weltalls, die auf der Allgemeinen Relativitätstheorie von *Einstein* aufbaut, bekannt wurden. Heute ist offensichtlich allgemein bekannt, daß sich die gesamte Materie vor 10 bis 12 Milliarden Jahren im Zustand eines dichten glühenden Plasmas (d. h. eines ionisierten Gases) befand und den gesamten Raum ausfüllte. Die Grundlage dieser Lehre schuf *A. A. Friedmann* im Jahre 1923, als er spezielle Lösungen der Gleichungen der Gravitationstheorie fand, in denen die Materie und die Masse der Welt kontinuierlich anwachsen. Damit vergrößern sich auch alle räumlichen Entfernungen und Zeitabstände, wobei die Extrapolation auf die dem anfangs dichten Zustand der Materie vorausgegangenen Zeiten physikalisch nicht gerechtfertigt ist. Die Frage nach der Entropie der Welt vor unendlich langer Zeit wird gegenstandslos, und die eigentümliche Erklärung *Boltzmanns* ist nicht notwendig. Außerdem erweist es sich, daß die Entropie im sich vergrößernden Weltall wachsen kann, aber dabei keinen Maximalwert anstrebt. Wer den Wärmetod gefürchtet hat, kann also nach dem Studium der Allgemeinen Relativitätstheorie ruhig schlafen.

Einen interessanten Einwand gegen den zweiten Hauptsatz dachte sich kein anderer als *Maxwell* aus, jedoch noch nicht im kosmischen, sondern im mikroskopischen Maßstab. *Maxwell* schlug vor, neben der Trennwand (vgl. Abb. 9) einen kleinen Pförtner anzubringen, der nach der einen Seite nur die schnellen und nach der anderen Seite nur die langsamen Moleküle durchläßt. Nach schottischem Brauch nannte *Maxwell* diesen Pförtner Dämon. Wenn sich in einer Gefäßhälfte die schnellen und in der anderen die langsamen Moleküle sammeln, erhält man zwei Wärmereservoirs, ein heißes und ein kaltes. Die Arbeit des Öffnens und Schließens der Trennwand kann als vernachlässigbar klein angesehen werden. Ordnet man zwischen den Reservoirs eine Wärme-

kraftmaschine an, wird daraus ein Perpetuum mobile zweiter Art.

Natürlich ist es nicht schwer, mit unlauteren Mitteln jedes physikalische Gesetz anzugreifen. Aber ohne mit dem Materialismus, welcher Art er auch immer sei, brechen zu wollen, muß man verstehen, worum es hier geht.

Anstelle des Dämons kann man eine einfache Feder an der Trennwand anbringen. Unter dem Aufprall eines schnellen Moleküls wird die Trennwand geöffnet, während ein langsames Molekül nicht durchgelassen wird. Auf Wunsch können noch spitzfindigere Vorrichtungen erfunden werden. Die Frage ist nur, ob sie auch funktionieren.

Jede materielle Apparatur muß so oder so in einen Gleichgewichtszustand mit dem Gas kommen. Je mehr sich die Feder den Abmessungen von Molekülen nähert, um so ungeordneter wird sie arbeiten, um so mehr wird sie die Fähigkeit verlieren, schnelle und langsame Moleküle voneinander zu unterscheiden.

Die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung ist nicht nur auf die Moleküle eines idealen Gases anwendbar, sondern auf die Moleküle eines beliebigen Körpers, auch auf so eine irreale Apparatur wie das Modell eines Dämons. Die Moleküle des materialisierten Dämons besitzen dasselbe Spektrum von Geschwindigkeiten, das auch die Gasmoleküle haben. Unter diesen Bedingungen kann sich der Dämon nicht als Ganzes so bewegen, daß er auf die eine Seite nur schnelle, auf die andere Seite nur langsame Moleküle läßt. Ein massiver Dämon ist zu schwerfällig und ein mikroskopisch kleiner zu unzuverlässig. Passende Maße gibt es dafür einfach nicht.

## 8. Warum ist der Himmel blau?

Die Wahrscheinlichkeit der Abweichung einer Größe vom Mittelwert. Die Genauigkeit der Thermodynamik. Noch etwas über den Maxwell'schen Dämon. Warum wächst die Entropie an? Die Grenzen physikalischer Meßgenauigkeit. Die Brownsche Bewegung. Die Empfindlichkeitsgrenze des Ohres. Warum ist der Himmel blau?

Im vorigen Kapitel vergewisserten wir uns, daß der zweite Hauptsatz der Thermodynamik ein statistisches Gesetz ist. Als konkretes Modell zur Illustration der Genauigkeit statistischer Voraussagen wurde ein in zwei Hälften geteiltes Gefäß mit Gas verwendet. Im Zahlenbeispiel wurde ein Gas-mol verwendet, d.h.  $6 \cdot 10^{23}$  Moleküle. Die Wahrscheinlichkeit, daß sich das Gas spontan in einer Gefäßhälfte konzentriert, erwies sich bei großem  $N$  äußerst klein. Nur eine sehr kleine Anzahl von Molekülen hat die Fähigkeit, sich in der fraglichen Art zu sammeln: Sind beispielsweise in dem Gefäß 10 Moleküle, so muß man nur Sekunden warten, bis sie sich alle in einer Gefäßhälfte gesammelt haben. Nimmt man 100 Moleküle, so verlängert sich die Wartezeit auf 1 Jahr, und bei 1000 Molekülen würde es 10 Millionen Jahre dauern.

Daraus folgt jedoch nicht, daß sich genau je 500 in jeder Gefäßhälfte befinden. Wenn man Momentaufnahmen eines Gefäßes mit tausend Molekülen machen würde, könnte man auf jedem sechzigsten Foto eine gleichmäßige Verteilung der Moleküle auf beide Gefäßhälften feststellen. Im Mittel würde ihre Zahl in jeder Hälfte zwischen 468 und 532 schwanken. Nur in seltenen Fällen werden es mehr oder weniger sein.

Wenn die mittlere Zahl von Gasmolekülen in einem Volumen allgemein gleich  $N_0$  ist, so wird die Wahrscheinlichkeit, darin tatsächlich  $N$  Moleküle zu finden, bei großem  $N_0$  durch folgende Formel ausgedrückt:

$$q(N) = \frac{1}{\sqrt{2\pi N_0}} e^{-\frac{(N - N_0)^2}{2N_0}}$$

Die Funktion  $q(N)$  hat bei  $N = N_0$  ein Maximum. Bei  $N$ -Werten, für die der Exponent klein gegenüber Eins ist, liegt  $q(N)$  nahe bei seinem Maximalwert. Aus dem vorigen Kapitel wissen wir, daß bei kleinem  $x$ -Wert  $e^{-x} \approx 1 - x$  ist, d.h. sich wenig von 1 unterscheidet. Hieraus ist ersichtlich, daß eine wesentliche Verringerung der Wahrscheinlichkeit erwartet werden muß, wenn der Exponent etwa Eins ist, d.h., wenn folgende Gleichung zutrifft:

$$(N - N_0)^2 \approx 2N_0.$$

In unserem Beispiel beträgt die mittlere Molekülzahl in einer Gefäßhälfte  $N_0 = 500$ , so daß  $(N - 500)^2 \approx 1000$  ist, woraus  $N = 500 \pm \sqrt{1000} = 500 \pm 31,6$  folgt (vgl. oben).

Allgemein gilt

$$|N - N_0| \lesssim \sqrt{2N_0},$$

so daß die Schwankung des tatsächlichen Wertes um den Mittelwert proportional der Quadratwurzel des Mittelwertes ist. Wenn  $N - N_0$  gleich  $N_0$  ist, ist die Ausgangsformel für  $q(N)$  jedoch nicht mehr anwendbar.

Interessanter ist nicht der absolute, sondern der relative Wert der Abweichung, d.h.  $\frac{|N - N_0|}{N_0}$ . Das ergibt eine umgekehrte Proportionalität zu  $\sqrt{N_0}$ . Je größer der Mittelwert einer Zahl ist, desto kleiner ist die zufällige relative Abweichung von ihm. Hieraus wird die Genauigkeit der Gesetze der statistischen Physik verständlich. Wenn man sie auf makroskopische Körper anwendet, die, sagen wir,  $10^{20}$  Moleküle enthalten, so ist der relative Fehler nicht größer als  $10^{-10}$ , d.h. ein Zehnmilliardstel.

Für thermodynamische Berechnungen ist diese Genauigkeit völlig ausreichend. Man darf jedoch nicht annehmen, daß spontane Abweichungen der Größe von ihrem Mittelwert völlig vernachlässigbar und uninteressant sind. Wenn wir sie studieren, verstehen wir den Sinn der Grundgesetze der Thermodynamik besser. Kehren wir deshalb noch einmal zum zweiten Hauptsatz zurück.

Könnte man nicht beispielsweise nur ein ganz kleines Perpetuum mobile zweiter Art bauen, indem man den Umstand ausnutzt, daß sich in beiden Gefäßhälften faktisch immer eine verschiedene Zahl von Molekülen befindet? Diese

Mikromaschine könnte als Maxwellscher Dämon dienen und die Trennwand öffnen und schließen helfen. Aber die Schwankung der Teilchenzahl geht völlig ungeordnet vor sich. Der Dämon müßte die Maschine immer wieder umschalten.

Wie bereits gezeigt wurde, ist keine materielle Apparatur dazu in der Lage. Wenn wir wollen, daß bei jeder kleinen Schwankung die richtige Reaktion erreicht wird, müssen wir den Dämon sehr klein machen. Aber dann werden gesetzmäßig so große Zufälle und z.B. Schwankungen der Energie entstehen, daß das jede planmäßige Aktivität zunichte macht.

Folglich kann ein zufälliger Arbeitszyklus der Maschine realisiert werden, aber unbegrenzt lange kann die Maschine nicht arbeiten. Das bestätigt auch der zweite Hauptsatz.

Beim Betrachten der Schwankungen oder Fluktuationen verstehen wir den Sinn der Irreversibilität besser. Wir nehmen an, daß ein geschlossenes, von äußeren Einflüssen isoliertes System unbegrenzt lange beobachtet wird. Infolge der Fluktuation wird die Entropie des Systems ständig ein wenig geringer als sein maximaler Gleichgewichtswert sein. Aber das sind winzig kleine relative Abweichungen, die mit den üblichen Meßverfahren überhaupt nicht nachweisbar sind. Einige Meßabweichungen lassen äußerst lange auf sich warten, aber sie treten auf, wenn man die nötige Geduld aufbringt. Dabei ist die Zeitabhängigkeit der Entropie sowohl bei kleinen als auch bei großen Abweichungen vom Gleichgewicht symmetrisch zum erwarteten Minimalwert. Manchmal verläuft der absteigende oder der ansteigende Ast der Kurve steiler, aber im großen und ganzen gibt es kein Übergewicht. Dies stimmt mit dem Prinzip der mechanischen Reversibilität völlig überein.

Weshalb beobachten wir in der Praxis immer eine Tendenz des Anwachsens der Entropie? Weil ein Nichtgleichgewichtszustand künstlich auf dem Wege äußerer Einflüsse erreicht wird. Es ist im höchsten Grade unwahrscheinlich, daß nach einer erzwungenen Abweichung vom Gleichgewicht die Entropie von sich aus weiter abnimmt. Mit sehr großer Wahrscheinlichkeit beginnt sie sogleich anzuwachsen. Die Annäherung an das statistische Gleichgewicht ist immer ein äußerst wahrscheinlicher Prozeß und bezeugt, daß in den Naturgesetzen selbst eine gewisse bevorzugte Zeitrichtung enthalten ist.

Das ist alles, was wir über die prinzipiellen Fragen der statistischen Physik in Verbindung mit den Fluktuationen sagen wollten. Wie aber aus der Überschrift dieses Kapitels zu ersehen ist, kann man durch die Untersuchung der Fluktuationen auch noch etwas anderes aussagen. Zum Beispiel kann man erklären, warum der Himmel blau ist. Darüber sprechen wir etwas später, jetzt wollen wir uns erst der Frage der Grenzen physikalischer Meßgenauigkeit widmen.

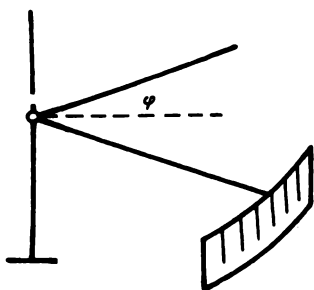


Abb. 14

Ein empfindliches Elektrometer hat eine Aufhängung an einem dünnen Quarzfaden, und mit Hilfe des Drehwinkels des Fadens werden kleine Potentialunterschiede gemessen. In das bis zur Zähflüssigkeit erweichte Quarz taucht man eine Nadelspitze und zieht sie sehr schnell wieder heraus. Man erhält dünnste Fäden ähnlich denen, die man aus geschmolzenem Zucker ziehen kann. Zur Bestimmung des Drehwinkels befestigt man am Faden einen kleinen, leichten Spiegel, auf den ein schmaler Lichtstrahl gerichtet wird (Abb. 14). Wenn sich das Spiegelchen dreht, bewegt sich der Lichtfleck über eine Skala. Welche Genauigkeit ist bei einer derartigen Messung prinzipiell möglich?

Bei Wärme Gleichgewicht mit dem äußeren Milieu führt der Spiegel am Faden Torsionsschwingungen aus. Im Gegensatz zum mechanischen ist beim statistischen Gleichgewicht keine Ruhe möglich: Es geht ein ständiger Energieaustausch zwischen dem System und dem äußeren Medium vor sich. Wie sich im Kapitel 3 herausstellte, kommt auf jede Schwingung die mittlere Energie  $\Theta = kT$ . Bei Zimmertemperatur sind das  $4 \cdot 10^{-14}$  erg. Wir nehmen an, daß die Fadenlänge  $l = 10$  cm beträgt, eine Masse von 0,1 g daran hängt und die Skala 10 m vom Faden entfernt ist. Die Zugspannung, die

der Faden aushält, ist gleich  $10^{10}$  dyn/cm<sup>2</sup>. Folglich wird bei einem Gewicht von  $0,1 \text{ p} \approx 100 \text{ dyn}$  ein Querschnitt von  $s = 10^{-8} \text{ cm}^2$  gefordert, was einem Durchmesser von etwa einem Mikrometer entspricht. Wir nehmen an, daß es tatsächlich gelingt, solch einen dünnen Faden herzustellen und eine Last daranzuhängen.

Die potentielle Energie des Fadens, der um den Winkel  $\varphi$  aus der Ruhelage ausgelenkt ist, ist gleich  $U = \frac{\alpha \varphi^2}{2}$ , wobei  $\alpha$  von Länge, Querschnitt und Elastizität des Fadens abhängt. Die Ableitung der Formel für  $U$  und  $\alpha$  würde zu weit führen. Den Ausdruck für  $\alpha$  führen wir in der Form ein, in der sie in jedem Lehrbuch oder Handbuch der technischen Mechanik zu finden ist:

$$\alpha = \frac{Gs^2}{2\pi l}.$$

Hier ist  $G$  eine Elastizitätskonstante, auch Scherungsmodul genannt. Für den Quarzfaden ist sie gleich  $3 \cdot 10^{11} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^3}$ .

Nehmen wir  $l = 10 \text{ cm}$ ,  $s = 10^{-8} \text{ cm}^2$  an, erhalten wir  $\alpha = 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ erg}$ . Die gesamte Schwingungsenergie des Fadens ist zweimal so groß wie der Mittelwert der potentiellen Energie. Für die Wärmebewegung muß sie  $\Theta = 4 \cdot 10^{-14} \text{ erg}$  gleichgesetzt werden. Es ergibt sich

$$0,5 \cdot 10^{-6} \varphi^2 = 4 \cdot 10^{-14}$$

oder  $\varphi = 2,8 \cdot 10^{-4}$  im Bogenmaß. Bei einer Lichtzeigerlänge von  $10 \text{ m} = 10^3 \text{ cm}$  ergibt sich, daß die Fluktuationen der Lage des Lichtflecks auf der Skala  $2\varphi \cdot 10^3 \text{ cm} = 0,56 \text{ cm}$  betragen. (Bei der Reflexion verdoppelt sich die Winkelabweichung des Strahls.)

Deshalb hat es keinen Sinn, eine Skalenaufteilung zu treffen, bei der die Abstände kleiner als  $1 \text{ cm}$  sind: Die Wärmeschwankungen des Fadens legen die Grenzen der Meßgenauigkeit fest.

Ein anderes gut bekanntes Beispiel für die Wärmefluktuationen ist die Brownsche Bewegung kolloidaler Teilchen. Im Kapitel 3 war gezeigt worden, daß aus der Verteilung von Mastix-Teilchen im Schwerfeld die Avogadrosche Zahl

gefunden wurde. Wenn man jedes Teilchen isoliert betrachtet, sieht man, daß es vollkommen unregelmäßig nach verschiedenen Seiten fliegt, da es zufällige Stöße erhält. Der Botaniker *Brown*, der diese Erscheinung im Jahre 1827 entdeckte, erklärte sie richtig als Wärmebewegung. Aber damals erschien *Browns* Hypothese, daß sich die Teilchen infolge von Zusammenstößen mit einzelnen Atomen bewegen, sehr unwahrscheinlich, da wenige daran glaubten, daß die Atome tatsächlich existieren.

Die kolloidalen Teilchen, die *Brown* beobachtete, befanden sich nicht im Gas, sondern in einer Flüssigkeit im Wasser. Die Moleküle der Flüssigkeit sind sehr dicht gepackt, und man kann ihre Wechselwirkung mit den Teilchen unmöglich als Folge einzelner Stöße betrachten. Besser geht man von folgender Überlegung aus: Der mittlere Impuls, den die Teilchen von den Molekülen erhalten, ist gleich Null; denn der Impuls ist eine Vektorgröße, und wenn er ungeordnet von allen Seiten übertragen wird, ergibt sich der Mittelwert Null. Aber infolge der Wärmefluktuationen können die Moleküle von der einen Seite einem Teilchen einen größeren Impuls als von der gegenüberliegenden Seite übertragen. Entsprechend wird sich das Teilchen nach einer Seite bewegen.

Das charakteristische Maß eines kolloidalen Teilchens ist, sagen wir,  $10^{-5}$  cm. Die Größe eines Moleküls beträgt  $10^{-8}$  cm. Folglich enthält ein Teilchen  $\left(\frac{10^{-5}}{10^{-8}}\right)^3 = 10^9$  Moleküle. Es ist milliardenmal schwerer. Aber die kinetische Energie eines Teilchens und eines Moleküls sind größenordnungsmäßig gleich:

$$\frac{Mv_{\text{koll}}^2}{2} = \frac{mv_{\text{Mol}}^2}{2}.$$

(Hier gehört  $m$  zum Molekül und  $M$  zum kolloidalen Teilchen.) Hieraus ergibt sich

$$v_{\text{koll}} = v_{\text{Mol}} \sqrt{\frac{m}{M}} = 0,3 \cdot 10^{-4} v_{\text{Mol}}.$$

Die Wärmegeschwindigkeiten der Moleküle haben eine Größenordnung von einigen hundert Metern in der Sekunde. Hieraus ist ersichtlich, daß die Geschwindigkeiten der Brown-

schen Bewegung etwa 1 cm/s betragen, d.h. durchaus mit dem Auge wahrnehmbar sind. Da die Wärmegeschwindigkeiten ohne Hilfe der Avogadroschen Zahl (vgl. Kap. 1) ausgerechnet werden, kann man im Prinzip die charakteristischen Abmessungen der Moleküle aus der Geschwindigkeit der Brownschen Bewegung bestimmen.

Die Fluktuationen legen nicht nur für physikalische Messungen, sondern auch für die menschlichen Wahrnehmungen die Grenzen fest. Wir denken dabei an das Gehör. Eine minimale Energie, die vom Ohr wahrgenommen werden kann, ist nur ein bis zwei Größenordnungen größer als die Energie der Wärmefluktuationen der Luftdichte. Der ganze Bereich der hörbaren Töne, von der Grenze der Wahrnehmbarkeit bis zur Schmerzempfindung, beträgt 13 Größenordnungen. Anstelle des Wortes „Größenordnung“ sagen die Akustiker „bel“. Ein Zehntel einer Größenordnung ist ein Dezibel. 1 bis 2 Größenordnungen unterhalb der Hörgrenze sind nicht viel im Vergleich zum gesamten Bereich. Aber gerade dieses kleine Intervall ist äußerst wichtig. Bei größerer Empfindlichkeit würde das Ohr unregelmäßige Druckschwankungen wahrnehmen, d.h. ein Dauergeräusch, das keine Informationen über das Geschehen in der Außenwelt enthielte und nur die sinnvollen Töne zudecken würde.

Man könnte zwar aus der Lautstärke des Geräusches auf die Temperatur des äußeren Milieus schließen, aber dazu sind wir durch den Tastsinn befähigt und nicht durch die Ohren. Die Fluktuationen der Atmosphärendichte werden nicht mit den Ohren wahrgenommen, sondern mit den Augen, wenn wir zum Himmel schauen (falls er nicht von Wolken bedeckt ist). Wegen der Fluktuationen kann die Luft niemals homogen sein. Gleichzeitig ist klar, daß in sehr großen Volumina, z.B. in zwei gleichen Zimmern, der relative Unterschied der Molekülzahlen der Luft sehr gering ist. Man muß solche Luftvolumina wählen, die einerseits sehr viele Moleküle enthalten, andererseits aber nicht so groß sind, daß die relativen Fluktuationen vernachlässigbar klein sind. Die Berechnungen zeigen, daß eine bemerkbare Uneinheitlichkeit nur in den Bereichen entsteht, die im Vergleich zur Wellenlänge  $\lambda$  des sichtbaren Lichts ausgesprochen klein sind.

Die Wellenlänge  $\lambda$  beträgt  $0,5 \cdot 10^{-4}$  cm, so daß das Volumen eines Würfels mit der Kantenlänge  $\lambda$  etwa gleich

$10^{-13} \text{ cm}^3$  ist. In diesem Volumen befinden sich  $2,7 \cdot 10^6$  Moleküle, wenn  $1 \text{ cm}^3$  bei normaler Dichte  $2,7 \cdot 10^{19}$  Moleküle enthält. Die relativen Fluktuationen der Dichte oder der Teilchenzahl sind, wie am Anfang dieses Kapitels gesagt wurde, annähernd  $\frac{1}{\sqrt{2,7 \cdot 10^6}}$ , d. h. kleiner als ein Tausendstel. Also zerstreuen die Dichtefluktuationen das Licht in äußerst kleinen Volumina.

In der Optik wird gezeigt, daß, wenn das Licht von einem Objekt gestreut wird, das viel kleiner als die Wellenlänge  $\lambda$  ist, die zerstreute Energie sich umgekehrt proportional zur vierten Potenz der Wellenlänge verhält. Folglich ist die Streuung im blauen Teil des Sonnenspektrums größer als im gelbroten. Das Licht, das vom Himmel kommt, wurde gestreut. Direkte Strahlen kommen nur von der Sonne. Und weil mehr blaue Strahlen gestreut werden als alle übrigen, wird das vom Himmel kommende Licht entsprechend gefärbt wahrgenommen, der Himmel ist blau.

## 9. Die Annäherung an das Gleichgewicht

Die Statistik und die Kinetik. Elastische Kugeln und die Maxwellschen Kraftzentren. Das Eigenvolumen der Moleküle in der Statistik. Die freie Weglänge. Die Viskosität und die Wärmeleitfähigkeit eines Gases hängen nicht von der Dichte ab. Das verdünnte Gas. Die Diffusion. Die Thermodiffusion. Leiter erster und zweiter Art. Mit welcher Geschwindigkeit fließt der Strom im Metall?

Bisher betrachteten wir Systeme, die sich im Zustand des statistischen Gleichgewichts befanden. Wenn sich das System bereits im Gleichgewicht befindet, ist es gleichgültig, auf welche Weise dies erreicht wurde. Die Gleichgewichtseigenschaften eines Systems hängen nicht von den vorangegangenen Nichtgleichgewichtszuständen ab, aus denen das System in den Zustand des Gleichgewichts gelangte.

Das heißt natürlich nicht, daß der Mechanismus der Annäherung an das Gleichgewicht nicht interessiert, aber es ist üblich, dabei von zwei verschiedenen Teilgebieten der Physik zu sprechen: der *statistischen Physik*, die sich mit den Gleichgewichtseigenschaften von Systemen beschäftigt, und der *physikalischen Kinetik*, der Wissenschaft vom Mechanismus der Einstellung des Gleichgewichts. Die statistische Physik oder kurz die Statistik ist durch die Methode von *Gibbs* zu einem hohen Grad von Vollkommenheit geführt worden; die physikalische Kinetik dagegen beginnt erst in letzter Zeit, ihre allgemeine Methode zu formulieren. Es ist möglich, daß sich Statistik und Kinetik eines Tages vereinigen. So war es übrigens auch in der Zeit vor *Boltzmann*, als diese beiden Wissenschaften noch im Entstehen begriffen waren.

Auf dem damaligen Niveau müssen wir auch dieses Kapitel abhandeln, um in den Grenzen der Anschaulichkeit zu bleiben.

Der Teil der Theorie, der sich auf das ideale Gas bezieht, ist am gründlichsten ausgearbeitet. Aber selbst der Begriff des idealen Gases hat in der Kinetik einen enger gefaßten Sinn als in der Statistik. Im Kapitel 1 wurde gesagt, daß die

Moleküle des idealen Gases überhaupt keine Wechselwirkung untereinander haben. Aber in der Kinetik ist dieses Modell offensichtlich nicht anwendbar: Wenn keine Wechselwirkung zwischen den Molekülen besteht, so wird eine beliebige Anfangsverteilung unverändert bleiben. Zum Beispiel können alle Moleküle entweder die gleiche Energie aufweisen, oder die ganze Energie kann sich auf ein einziges Molekül konzentrieren. Wenn es keine Wechselwirkung gibt, gibt es auch keinen Energieaustausch, und eine Maxwell- oder Boltzmann-Verteilung stellt sich nicht ein.

Folglich ist es für die kinetische Betrachtungsweise unerlässlich, bestimmte Kräfte anzunehmen, die die Energie von einem Molekül zum anderen übertragen.

Dabei muß man von folgender Überlegung ausgehen. Vor allem müssen die Kräfte zu einer bestimmten Umverteilung der Moleküle auf die Energie führen. Wenn man zum Beispiel Kräfte annimmt, die nur bei einem zentralen Zusammenstoß wirken, wird der Energieaustausch zu primitiv dargestellt: Das erste, gestoßene Molekül erhält die Energie des zweiten, stoßenden, und das zweite die des ersten. Aber für den Zustand des Gases als Ganzes ist es gleichgültig, in welcher Reihenfolge wir die Moleküle durchnummerieren, es ist nicht wichtig, ob dieses oder jenes Molekül die gegebene Energie besitzt. Die Annäherung an eine Gleichgewichtsverteilung ist nur dann möglich, wenn sich die Energiewerte der Moleküle nach dem Zusammenprall von den Anfangswerten unterscheiden.

Damit haben wir den Leser vor einem allzu groben Modell der molekularen Wechselwirkung gewarnt. Die wirklichen Kräfte der Wechselwirkung sind sehr kompliziert und quantitativ noch nicht in allen Einzelheiten bekannt. Wir wollen aber annehmen, daß sie uns so gut bekannt sind wie das Gesetz von der Schwerkraft. Trotzdem haben sie nicht dieselbe Form für verschiedene Gase. Wenn wir um den Aufbau einer genauen kinetischen Theorie bemüht sind, müßten wir jedes Gas und jedes Gasgemisch einzeln betrachten. Wir erhielten dann keine allgemeinen Gesetzmäßigkeiten, sondern eine Theorie des Wasserstoffs, eine des Sauerstoffs, der Luft usw. Diese enge Spezialisierung ist fast uninteressant, es ist besser, die Genauigkeit zugunsten größerer Allgemeingültigkeit zu opfern. Hier haben wir zwei nützliche Modelle:

1. *Das Modell der elastischen Kugeln*: Da die Kugeln nicht nur zentral, sondern auch unter einem Winkel zusammenstoßen, haben sie vor und nach dem Zusammenstoß unterschiedliche Energien. Folglich kann sich bei diesem Modell das statistische Gleichgewicht einstellen.

Nach der Definition einer elastischen Kugel ist die Wirkung der Kugeln aufeinander nicht von ihrer relativen Geschwindigkeit abhängig. Wir haben dabei folgende Betrachtungsweise im Sinn: In Gedanken bewegen wir uns mit dem Schwerpunkt beider Kugeln längs der Linie, die ihre geometrischen Zentren verbindet. Von unserem Blickpunkt aus fliegt jede Kugel zum Schwerpunkt mit einer konstanten Geschwindigkeit, die halb so groß wie die relative Geschwindigkeit beider Kugeln ist. Nach dem Aufprall fliegen sie mit derselben Geschwindigkeit vom gemeinsamen Schwerpunkt weg. Bei dem Zusammenprall deformieren sich die Kugeln rein elastisch. Sie prallen um so häufiger zusammen, je schneller sich die Moleküle bewegen. Beim Modell der elastischen Kugeln ist also die Wahrscheinlichkeit des Zusammenpralls pro Zeiteinheit proportional ihrer Relativgeschwindigkeit. Dieser Umstand kompliziert die quantitativen Berechnungen im Modell der elastischen Kugeln ein wenig, dafür hat aber das Modell den Vorzug größter Anschaulichkeit.

2. *Das Modell von Maxwell*: Die Moleküle stoßen sich mit einer Kraft ab, die umgekehrt proportional zur fünften Potenz ihres Abstandes ist. Hier hängt die Wahrscheinlichkeit des Zusammenpralls nicht von der Geschwindigkeit ab. Wir beweisen das, um den Leser an einem einfachen Beispiel von der Nützlichkeit der Methode der Dimensionsbetrachtungen in der Physik zu überzeugen, obwohl wir nicht vorhaben, das Maxwell-Modell im weiteren oft anzuwenden. Es wird angenommen:

$$\text{Kraft} = \frac{a}{r^5}$$

Die Dimension der Kraft ist  $\text{g} \cdot \text{cm} \cdot \text{s}^{-2}$ . Folglich hat die Kraftkonstante  $a$  die Dimension  $\text{g} \cdot \text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-2}$ , weil in jeder physikalischen Gleichung die Dimensionen beider Seiten übereinstimmen müssen. Die Wahrscheinlichkeit des Zusammenpralls der Moleküle in der Zeiteinheit hat definitionsgemäß die Dimension einer reziproken Zeit, also  $\text{s}^{-1}$ . All-

gemein ist sie proportional der Zahl der Moleküle pro Volumeneinheit  $n$  (Dimension  $\text{cm}^{-3}$ ), da sich die Moleküle um so öfter begegnen, je größer ihre Zahl im gegebenen Volumen ist. Außerdem muß die gesuchte Wahrscheinlichkeit irgendwie von der Geschwindigkeit  $v$  ( $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ), der Kraftkonstanten  $a$  und der Masse des Moleküls  $m$  abhängen. Aus den aufgezählten Größen entsteht nun in folgender Weise ein Ausdruck mit der Dimension  $\text{s}^{-1}$ , der zu  $n$  direkt proportional ist:

$$\left[ n \sqrt{\frac{a}{m}} \right] = \left( \frac{\text{g} \cdot \text{cm}^6}{\text{s}^2 \cdot \text{g}} \right)^{\frac{1}{2}} \text{cm}^{-3} = \frac{1}{\text{s}}.$$

Wir sehen, daß die Geschwindigkeit hier nicht eingeht. Deshalb sind die Berechnungen nach dem Modell von *Maxwell* besonders einfach. Natürlich ist dieses Modell fiktiv, aber es zeigt sich, daß es mit Erfolg als erste Näherung für genauere Berechnungen mit anderen Wechselwirkungsgesetzen anwendbar ist. Auch für das Modell der elastischen Kugeln gestattet das Modell von *Maxwell* für die Berechnungen den ersten, entscheidenden Schritt; danach sind nur noch geringe Korrekturen zu berücksichtigen.

Molekülen, die den Maxwellschen Annahmen entsprechen, werden wir noch begegnen; aber vorläufig wollen wir uns die Moleküle als elastische Kugeln vorstellen, weil hier die Anschaulichkeit am größten ist. Es gibt eine Erscheinung (Thermodiffusion, s. u.), wo es nützlich ist, auch das Maxwellsche Modell heranzuziehen.

Also nehmen wir trotz aller Erläuterungen an, daß die Moleküle elastische Kugeln sind. Jede Kugel hat ein genau definiertes Volumen, in das es keine andere Kugel hineinläßt. Folglich kann die Bewegung der Moleküle nicht als völlig unabhängig voneinander angesehen werden. Das aus Kugeln bestehende Gas kann z.B. nicht auf ein beliebig kleines Volumen komprimiert werden. Manchmal wird die Clapeyronsche Gleichung für dieses Gas folgendermaßen geschrieben:

$$p(V - b) = RT,$$

wobei  $b$  annähernd das Volumen darstellt, das die Moleküle selbst einnehmen. Die Abweichung dieses Gases vom idealen hat danach ersichtlich die Größenordnung  $\frac{b}{V}$ . Bei normaler

Luftdichte ist das etwa ein Tausendstel, was qualitativ das Verhalten realer Gase etwa richtig wiedergibt. Wenn das Gas stark komprimiert ist, d. h.  $\frac{b}{V} \approx 1$  gilt, entspricht sein Verhalten der korrigierten Clapeyronschen Gleichung nur schlecht. Es zeigt sich dann zum Beispiel die Komprimierbarkeit der Moleküle selbst, in der die individuellen Besonderheiten der Gase zum Ausdruck kommen.

Beim Studium der Eigenschaften der Gase bei normaler atmosphärischer Dichte vernachlässigen wir in der Statistik das Verhältnis  $\frac{b}{V}$ , in der Kinetik aber dürfen Werte, die von  $b$  abhängen, nicht vernachlässigt werden.

Wir müssen nun erklären, auf welche Weise die endlichen Abmessungen der Moleküle zur Einstellung des statistischen Gleichgewichts in Gasen beitragen.

Nehmen wir ein willkürlich ausgewähltes Molekül  $A$  (Abb. 15). Wir stellen es uns als eine Kugel mit dem Radius  $r$  vor. Wenn sie sich mit der Geschwindigkeit  $v$  bewegt, durch-

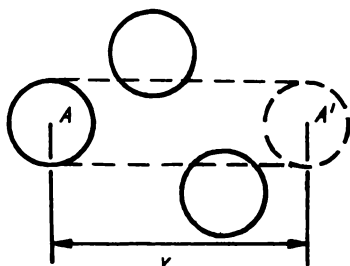


Abb. 15.

läuft sie in der Zeiteinheit im Raum einen Zylinder mit der Länge  $v$  und dem Querschnitt  $\pi r^2$ . Auf der Abbildung 15 sehen wir, daß das Molekül  $A$  mit allen Molekülen zusammenstößt, die auch nur den Rand dieses Zylinders berühren. Die Zentren dieser Moleküle sind von der Flugbahn des Zentrums  $A$  um den Betrag  $2r$  entfernt, so daß alle Moleküle in einem Zylinder mit doppeltem Radius berücksichtigt werden müssen. Nach dem Zusammenprall ändert sich die Richtung der Flugbahn, aber das Volumen des Zylinders verändert sich dadurch nicht. Wenn die Volumeneinheit  $n$  Moleküle enthält, so sind im Zylinder mit dem Volumen

$4\pi r^2 v$  im ganzen  $4\pi r^2 v n$  Moleküle enthalten. So vielen Zusammenstößen ist das Molekül  $A$  in der Zeiteinheit ausgesetzt. Natürlich ist dies die mittlere und nicht die tatsächliche Zahl der Zusammenstöße. Die tatsächliche Zahl kann vom Mittelwert nach beiden Seiten abweichen.

Analog kann man auch eine andere Größe einführen: die mittlere Entfernung, die das Molekül zwischen zwei Zusammenstößen zurücklegt. Sie wird so berechnet: Wenn die Geschwindigkeit  $v$  und die Zahl der Zusammenstöße auf dem pro Zeiteinheit zurückgelegten Weg  $4\pi r^2 v n$  ist, so gehört dazu der Weg

$$l = \frac{v}{4\pi r^2 v n} = \frac{1}{4\pi r^2 n}.$$

Der Abstand  $l$  wird als *mittlere freie Weglänge* des Moleküls bezeichnet. Dieser Begriff ist für die Kinetik sehr bequem und nützlich, aber für ein anderes Modell als das der elastischen Kugel ist er nicht so leicht zu definieren.

Wenn man zum Beispiel das Maxwellsche Modell anwendet, begegnet man dieser Schwierigkeit. Die Kräfte sind umgekehrt proportional zur fünften Potenz der Entfernung, gehen aber genau gegen Null nur bei unendlichen Entfernungen. Deshalb befindet sich jedes gegebene Molekül in jedem beliebigen Moment in Wechselwirkung mit allen Gas-molekülen. So streng braucht man allerdings an die Aufgabe nicht heranzugehen. Wenn das Gas nicht dicht genug ist, so genügt es, nur die paarweisen Zusammenstöße der Moleküle zu betrachten und alle übrigen Wechselwirkungen des einzelnen Moleküls zu vernachlässigen. Die fünfte Potenz der Entfernung im Kraftgesetz garantiert genügend schnelles Absinken der Kraft zwischen den einzelnen Molekülen für große Entfernungen. Wenn das Gas nicht sehr dicht ist, ist es wenig wahrscheinlich, daß sich drei und mehr Moleküle so oft nähern, daß sich ihre Wechselwirkung wesentlich auf den Gaszustand auswirkt. (Wir wollen aber bemerken, daß beispielsweise für die Coulomb-Kräfte, die umgekehrt proportional nur zum Quadrat der Entfernung sind, die alleinige Berücksichtigung paarweiser Zusammenstöße zu Widersprüchen führt.)

Auch nachdem wir zum Zusammenprall zwischen Molekül-paaren übergegangen sind, bleibt noch eine gewisse Unklarheit. In welchem Abstand voneinander müssen zwei Mole-

küle fliegen, damit man annehmen kann, daß sie schon zusammengeprallt sind? Für die Kugeln ist das klar, jedoch durchaus nicht für Kraftzentren. Deshalb darf man bei einer genauen Untersuchung der Maxwellschen Moleküle nicht einfach von einem Zusammenstoß sprechen, sondern man muß die Zusammenstöße mit Flugbahnänderungen um die verschiedenen Winkel betrachten. Der Leser mag fragen, wozu diese Komplikation dienen soll, wenn die Sache bei den elastischen Kugeln einfacher ist. Sie stoßen doch auch nicht immer zentral zusammen (es hat sich ja gezeigt, daß gerade die zentralen Zusammenstöße nicht interessant sind); und faktisch sind Moleküle keine Kugeln. Nur der Vergleich mit dem Experiment kann zeigen, wie gut die einzelnen Modelle sind. Für den Vergleich jedoch müssen für jedes Modell möglichst genaue Berechnungen angestellt werden.

Zum Vergleich der verschiedenen Modelle untereinander weisen wir nur darauf hin, daß die Wahrscheinlichkeit des Zusammenpralls elastischer Kugeln in der Zeiteinheit proportional ihrer Geschwindigkeit ist, bei den Maxwellschen Molekülen aber diese Größe nicht von der Geschwindigkeit abhängt (s. o.). Das führt zu bestimmten Unterschieden in den Endformeln, die bei beiden Varianten nicht völlig mit dem Experiment übereinstimmen, was ein Beweis für die Unvollständigkeit beider Modelle ist. Jedoch ist das nicht kritisch, da das richtige Bild von den Eigenschaften der Nichtgleichgewichtsprozesse in Gasen auch so klar genug wird. Hier ist jetzt die Größe der freien Weglänge  $l$  wichtig. Sie ist das einzige Charakteristikum der Wechselwirkung zwischen Molekülen in unserer genäherten Behandlung. Eine Größe von gleicher Dimension und nahezu gleichem Inhalt kann auch für andere Modelle, nicht nur für Kugeln, eingeführt werden, was uns aber im Detail nicht weiter interessiert.

Gehen wir jetzt zur Einstellung des statistischen Gleichgewichts im Gas über. Wir beginnen mit dem Wärmegleichgewicht. Die Gastemperatur soll im Volumen nicht konstant sein, sondern es soll zwei Bereiche geben, einen wärmeren mit der Temperatur  $T_2$  und einen kälteren mit der Temperatur  $T_1$ . Wie wir wissen, geht die Wärme in die kälteren Bereiche über, was ein irreversibler Vorgang ist, ebenso wie die Ausströmung eines Gases ins Vakuum. Im Falle des Wärmeausgleichs wird Energie übertragen, bei der Expansion ins Vakuum die Substanz selbst.

Wir betrachten den Mechanismus der Energieübertragung. Ganz grob kann man ihn so erklären: Dort, wo die Temperatur höher ist, ist die mittlere Energie der Moleküle größer. Diese Moleküle fliegen in die kälteren Bereiche und umgekehrt. Insgesamt bleibt natürlich die Substanzmenge erhalten, aber die Temperatur wird ausgeglichen.

Unsere Aufgabe besteht darin, die Geschwindigkeit der Einstellung des Wärmegleichgewichts nach einem bestimmten Temperaturunterschied zu finden. Es ist einleuchtend, daß das Maß der gesuchten Geschwindigkeit die übertragene Wärmemenge ist. Wir versuchen, sie abzuschätzen.

Wir nehmen an, daß in einem kleinen Gasvolumen ein genähertes Wärmegleichgewicht hergestellt worden ist. Sonst kann man nicht von der Temperatur eines gegebenen Volumens sprechen. Die Wärmeübertragung geht zwischen Volumina, die sich fast im Gleichgewicht befinden, vor sich. Eine absolut scharfe Grenze zwischen dem kalten und dem heißen Gas ist nicht vorstellbar. Die Größe des Übergangsgebietes soll mindestens gleich einer freien Weglänge  $l$  oder größer sein. Auf einer kleineren Strecke existiert jedes Molekül für sich allein und stößt mit nichts zusammen. Deshalb kann in einem Bereich, der geringer als die freie Weglänge ist, nicht einmal ein genähertes Wärmegleichgewicht hergestellt werden, und es kann nicht von einem Temperaturwert in diesem Bereich gesprochen werden.

Die Verteilung der Temperatur auf das Gas stellen wir uns sehr grob so vor, wie es auf Abbildung 16 gezeigt wird.

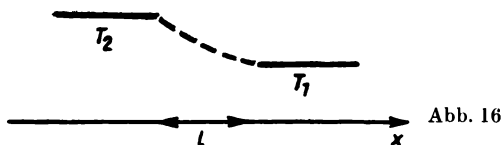


Abb. 16

Der gestrichelte Teil der Kurve gehört zum Übergangsgebiet, wo im strengen Sinne nicht von einer Temperatur gesprochen werden kann. Um der Kurve wenigstens einen bedingten Sinn zu geben, kann man formal die mittlere Energie des Gases im gegebenen Punkt als Ordinate verwenden. Aber diese Möglichkeit ist nicht sehr real, da die Moleküle den Übergangsbereich durchfliegen, ohne die Energie auszutauschen.

Es sei  $c$  die Wärmekapazität des Gases, bezogen auf die Volumeneinheit. Dann ist die mittlere Energie von  $1 \text{ cm}^3$  Gas im linken Gefäßteil gleich  $cT_2$  und im rechten  $cT_1$ . Der Energiestrom von links nach rechts ist annähernd gleich  $cT_2v_2$  und von rechts nach links  $cT_1v_1$ . Die im Ergebnis von links nach rechts übertragene Wärmemenge beträgt

$$j = cT_2v_2 - cT_1v_1.$$

Dieser Ausdruck ist in einer ungünstigen Form geschrieben. Er muß so umgeschrieben werden, daß in ihm nicht nur der Temperaturunterschied, sondern die Temperaturänderung pro Längeneinheit, der sogenannte Temperaturgradient, eingeht. Er charakterisiert den Nichtgleichgewichtszustand besser als der Temperaturunterschied. Es ist offensichtlich, daß ein und derselbe Temperaturunterschied bei Abständen von  $1 \text{ cm}$  und  $1 \text{ km}$  völlig verschiedene Abweichungen vom Gleichgewicht beschreibt. Anders gesagt, charakterisiert gerade der Temperaturgradient das, was man Wärmespannung eines Zustands nennen könnte, genauso wie der Potentialgradient im Leiter die Stärke des elektrischen Feldes bestimmt.

Voraussetzungsgemäß geht der Temperaturabfall auf der Länge  $l$  vor sich. Wenn wir den Ausdruck für den Wärmestrom mit  $l$  erweitern, erhalten wir

$$j = l \frac{(cT_2v_2 - cT_1v_1)}{l}.$$

Der zweite Faktor ist dem Temperaturgradienten proportional, weil in ihm ein bestimmter Unterschied temperaturabhängiger Größen durch die Länge geteilt wird. Wenn der Temperaturunterschied klein ist,  $T_2 - T_1 \ll T_1$ , schreiben wir  $j$  so:

$$j = \frac{l (cT_2v_2 - cT_1v_1)}{T_2 - T_1} \frac{(T_2 - T_1)}{l}.$$

Was geschieht nun mit dem ersten Bruch, wenn der Temperaturunterschied  $T_2 - T_1$  sehr klein wird? Auf der Abszissenachse eines beliebigen Koordinatensystems sei die Temperatur, auf der Ordinatenachse die Größe  $cTv$  abgetragen. Wir konstruieren die entsprechende Kurve  $cTv$  als Funk-

Die Größe  $\frac{v_0}{d}$  ist die Geschwindigkeitsänderung, bezogen auf die Längeneinheit, oder der Geschwindigkeitsgradient. Der Koeffizient  $mn\eta$  hängt nur von der Art und dem Zustand des Gases ab. Er heißt *Viskositätskoeffizient*. Diese Bezeichnung ist leicht verständlich, da doch das Mitziehen der Platte B durch die Platte A nicht anders als bei einem zähen Medium verläuft. Wenn zwischen den Platten anstelle von Luft Honig wäre, würde B stark mitgezogen, bei Wasser wesentlich schwächer und bei Gas ganz schwach.

Zu *Maxwells* Zeiten konnte die geringe Viskosität eines Gases nicht gemessen werden. *Maxwell* konnte die Gültigkeit des Ausdrucks  $mn\eta$  für den Viskositätskoeffizienten nicht nachprüfen, obwohl die Physiker damals nicht streng in Theoretiker und Experimentalphysiker geteilt waren und er selbst Direktor des Cavendish-Laboratoriums in Cambridge war. Indessen ist das auf den ersten Blick eine erstaunliche Formel. Im Produkt  $n\eta$  kürzt sich die Luftdichte  $n$  heraus:

$$\eta = \frac{1}{4\pi r^2} \cdot$$

Das trifft in jedem Falle zu, nicht nur bei harten Kugeln. Es bedeutet, daß die Viskosität eines Gases nicht von seiner Dichte abhängt. Als *Maxwell* auf die Viskositätsformel kam, glaubte er offensichtlich selbst nicht ganz daran und forderte alle auf, seine Ergebnisse zu widerlegen. In der Folgezeit bestätigte aber das Experiment das *Maxwellsche* Ergebnis völlig.

Ein analoges Ergebnis erhält man auch für die Wärmeleitfähigkeit, da die Wärmekapazität pro Volumeneinheit  $c$ , die der Dichte  $n$  proportional ist, in sie eingeht.

Die Sachlage ändert sich, wenn das Gas so verdünnt ist, daß  $d \lesssim l$  gilt. In diesem Fall übertragen die Moleküle den Impuls unmittelbar von einer Platte zur anderen, wobei sie unterwegs keine Zusammenstöße haben. Dann ist natürlich der übertragene Impuls der Zahl der Moleküle, die fähig sind, ihn zu übertragen, proportional und geht bei völligem Vakuum gegen Null. Es ist angebracht, das Gas in diesem Falle als verdünnt zu bezeichnen, während es im umgekehrten Fall als dicht bezeichnet wird. Wir sehen, daß dies eher eine Eigenschaft des Gefäßes als des Gases ist. Bei normaler

atmosphärischer Dichte beträgt die freie Weglänge  $l \approx 2 \cdot 10^{-5}$  cm. Folglich muß Luft, die ein Flugzeug umströmt, als dicht gelten. Wenn sie aber in einer dünnen Kapillare mit einem Radius kleiner als  $2 \cdot 10^{-5}$  cm oder in kleinen Poren spezieller Filtersubstanzen strömt, verhält sie sich wie verdünnte Luft.

Einer der charakteristischsten irreversiblen Prozesse ist die Mischung zweier verschiedener Gase. Wenn man zwei mit verschiedenen Gasen angefüllte Gefäße vereinigt, vermischen sich die beiden Gase nach und nach. Dabei ist keine bemerkenswerte Bewegung der Substanz zu sehen, die Moleküle des einen Gases gehen durch die des anderen hindurch. Ähnlich verbreiten sich in ruhiger Luft Gerüche. Mit Hilfe einer Scheidewand, die nur für eines der beiden Gase durchlässig ist, kann das Gemisch von neuem getrennt werden, ähnlich wie beim Zurückdrücken eines Gases, das ins Vakuum ausgeströmt ist. In beiden Fällen ist Arbeit von außen erforderlich, einmal für die Verschiebung der Scheidewand (etwa wie beim Einfangen von Fischen mit dem Netz), einmal zur Verschiebung des Kolbens.

Die gegenseitige Durchdringung der Moleküle zweier Gase wird als *Diffusion* bezeichnet. Stellt man zur Diffusion so elementare anschauliche Überlegungen wie bei der Wärmeleitfähigkeit und der Viskosität an, kann man einen einfachen Ausdruck für den Diffusionskoeffizienten erhalten, der den Substanzstrom mit diesen Konzentrationsgradienten verknüpft. Der so errechnete Koeffizient hat in zwei Grenzfällen verschiedene Werte, wenn nämlich ein kleiner Anteil des Gases 1 in das Gas 2 diffundiert und wenn umgekehrt ein kleiner Anteil des Gases 2 in das Gas 1 diffundiert. Es zeigt sich, daß sich der Koeffizient in beiden Fällen und auch in dem Fall, wo die Konzentration der beiden Substanzen etwa gleich ist, nur um 5 bis 10% unterscheidet. Das wird in einer genaueren Theorie, die hier allerdings nicht behandelt werden kann, bestätigt. Wir ziehen es vor, den Diffusionskoeffizienten hier nicht abzuleiten<sup>1)</sup>, um nicht wesentlich falsche Resultate vereinfachter Überlegungen mitzuteilen.

---

<sup>1)</sup> Vergleiche z. B. das Buch von R. Heise: Elementare Einführung in die kinetische Gastheorie, B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig 1963 (Anm. der Red. d. dt. Ausgabe).

Die genaue Theorie gestattet es nicht nur, den Diffusionskoeffizienten auszurechnen, sondern auch den entsprechenden Wärmeleitfähigkeits- und Viskositätskoeffizienten. Die Theorie ist imstande, dies nicht nur für feste Kugeln, sondern im Prinzip für jedes Kraftgesetz zu tun. Meistens betrachtet man alle möglichen Kraftgesetze der Art  $U = \frac{a}{r^n}$

und findet ähnliche Formeln für die gesuchten Transportkoeffizienten der Wärmeleitfähigkeit, Viskosität und Diffusion. Wenn man die Temperaturabhängigkeit der erhaltenen Formeln mit dem Experiment vergleicht, kann man feststellen, welches Modell am besten mit der Wirklichkeit übereinstimmt. Es wurden außerdem elementare Streuprozesse von Argonatomen untereinander beobachtet. Das gefundene Streugesetz stimmte mit dem überein, das *Backingham* aus Versuchen zur Analyse der Transportkoeffizienten ableiten konnte.

Diese Theorie ist auf den schwachen *Thermomodiffusions-effekt* nicht anwendbar. Er besteht in folgendem: Wenn man ein Gemisch zweier Gase nimmt und darin einen Temperaturunterschied aufrechterhält, so entsteht eine gewisse Trennung der Komponenten: Eine Komponente sammelt sich mehr am kälteren, die andere mehr am wärmeren Ende. Das wurde theoretisch vorausgesagt und im Experiment erhärtet. Oft trennt man auf diese Weise die Isotope derselben Substanz, z.B. Wasserstoff und Deuterium. Eine grobe Theorie ist jedoch nicht imstande, vorauszusagen, ob die leichtere Komponente zum kälteren oder zum wärmeren Ende geht. Eine strenge Theorie führt zu einem interessanten Ergebnis: Für die Maxwellschen Moleküle ist der Thermomodiffusionskoeffizient gleich Null. Wenn die Kräfte zwischen den Molekülen mit der Entfernung schneller als proportional zu  $\frac{1}{r^5}$  absinken, hat der Effekt ein bestimmtes Vor-

zeichen, wenn sie langsamer absinken, das entgegengesetzte. Folglich muß sich die leichtere Komponente in Abhängigkeit vom Kraftgesetz am kalten oder warmen Ende sammeln.

Dieses Beispiel zeigt die prinzipielle Unzulänglichkeit grober Berechnungsmethoden der Transportkoeffizienten.

Neben der Betrachtung der Transporterscheinungen der Wärme, des Impulses und der Substanz betrachten wir noch den Transport der elektrischen Ladung. Es gibt zwei Typen

der elektrischen Leitfähigkeit: die ionische und die elektronische. Der erste Typ kommt in Elektrolytlösungen vor. Zum Beispiel zerfällt NaCl in wäßriger Lösung in Natriumionen mit positiver Ladung und Chloridionen mit negativer Ladung. Im elektrischen Feld wandern die  $\text{Na}^+$ -Ionen zur Katode und die  $\text{Cl}^-$ -Ionen zur Anode. So geht hier der Transport der Ladung mit dem Transport der Substanz einher; diese Erscheinung ist mit der Diffusion verwandt. *Einstein* stellte eine Beziehung zwischen den Koeffizienten der Diffusion und der elektrischen Leitfähigkeit für Elektrolyte auf. Wir wollen uns nicht bei der Ableitung dieser Beziehung aufhalten. Der andere Typ der elektrischen Leitfähigkeit ist der für Metalle charakteristische elektronische Typ. Er ist nicht von einem Substanztransport begleitet: Wieviel Strom auch immer durch einen Metalldraht fließt, er wird dadurch nicht verändert. In diesem Falle sind Elektronen die Ladungsträger, die in jeder Substanz identisch sind.

Man braucht sich den Ladungstransport im Metall nicht als kontinuierlichen Übergang der Elektronen von einem Ende zum anderen vorzustellen. Beim Einschalten eines Feldes läuft eine elektromagnetische Störung in dem den Leiter umgebenden Raum mit Lichtgeschwindigkeit. An jedem Punkt eines Metalls, an das ein elektrisches Feld angelegt wurde, erhalten die Elektronen eine gewisse Vorzugsrichtung der Geschwindigkeit. Wenn durch den Querschnitt eines Leiters in einer Richtung mehr Elektronen gehen als in der Gegenrichtung, entsteht offensichtlich ein Ladungstransport, d. h., es fließt ein elektrischer Strom. Wenn ein konstanter Strom fließt, ist der Leiter insgesamt und in jedem einzelnen Punkt neutral: Die Ladung der Ionen des Kristallgitters wird von der Ladung der Elektronen genau kompensiert.

Wir betrachten nun die dem Strom entsprechende mittlere Geschwindigkeit der Elektronen. In einem Leiter mit dem Querschnitt  $1\text{ mm}^2$  soll ein Strom von einem Ampere fließen. Im CGS-System sind das  $3 \cdot 10^9$  Ladungseinheiten pro Sekunde und  $0,01\text{ cm}^2$ , d. h.  $3 \cdot 10^{11}$  Einheiten/ $(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ . Das Elektron hat eine Ladung von  $4,8 \cdot 10^{-11}$  Einheiten, so daß man folgendes Ergebnis erhält:

$$\frac{3 \cdot 10^{11}}{4,8 \cdot 10^{-10}} = 0,67 \cdot 10^{21} \frac{\text{Elektronen}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} .$$

Wenn man annimmt, daß die Elektronen- und die Ionenzahl in  $1\text{ cm}^3$  gleich sind, d.h. etwa  $5 \cdot 10^{22}$  Elektronen, erhält man

$$5 \cdot 10^{22} v_0 = 0,67 \cdot 10^{21},$$

d.h., die mittlere Geschwindigkeit in Feldrichtung beträgt  $v_0 = 1,33 \cdot 10^{-2}\text{ cm/s}$ . Das ist insgesamt zehnmal **schneller**; als sich das Ende des Minutenzeigers einer Armbanduhr bewegt. Nur diese Elektronengeschwindigkeit wird erreicht, während die elektromagnetische Störung längs des Metalls eine um eine Billion Mal höhere Geschwindigkeit besitzt.

Die Elektronentheorie der Metalle entstand, als gerade die Existenz von Elektronen bewiesen war und deren Masse und Ladung gemessen worden war.

Die Annahme, daß die Zahl der Elektronen und Ionen in einem Kubikzentimeter gleich sei, erwies sich als völlig natürlich. Es ist schwer vorstellbar, warum ein Atom sein Elektron an das Metallgitter abgeben und zum Ion werden soll und ein anderes nicht. Besonders bei den Alkalimetallen Li, Na, K usw. erscheint der Vergleich von Elektronen- und Ionenzahl im Gitter offensichtlich, da sich dort die äußeren Elektronen sehr leicht von ihren Ionen trennen.

Aber hier tat sich eine neue entscheidende Schwierigkeit auf. Die Elektronen im Metall mußten wie ein einatomiges Gas betrachtet werden. Dieses Gas hat die Wärmekapazität  $\frac{3}{2}R$  pro Mol. Nach dem Dulong-Petitschen Gesetz hat das Gitter eine Wärmekapazität von  $3R$  (vgl. Kap. 3). Folglich muß das Metall mit dem Elektronengas eine Wärmekapazität von  $\frac{3}{2}R$  haben, wenn auf jedes Ion ein Elektron kommt. Etwas derartiges ist nicht beobachtet worden. Eine größere Wärmekapazität als  $3R$  gibt es bei den Metallen nicht. Deshalb gibt es keine Elektronentheorie der Metalle in dem beschriebenen einfachen Sinn. Erst nach der Schaffung der Quantenmechanik entstand eine in sich widerspruchslose moderne Elektronentheorie der Metalle (vgl. Kap. 14).

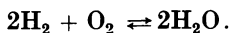
## 10. Chemische Reaktionen

Die Bedeutung der chemischen Kinetik. Umkehrbare Reaktionen. Die Energie der Wechselwirkung zweier Atome. Die Aktivierungsenergie. Die Rolle von Dreifachstößen. Die exo- und die endothermen Reaktionen. Austauschreaktionen. Die Verflüssigung von Gasen. Radikale. Die verzweigte Kettenreaktion. Die kritischen Gefäßabmessungen. Die Realität kinetischer Schemata. Der Krebs tritt den Rückzug an. Die Ausbreitung einer Flamme. Sumpffeuern und Irrlichter. Die Stabilität einer Flamme.

Der wahrscheinlich anschaulichste irreversible Prozeß ist der Ablauf einer chemischen Reaktion, der Verbrennung. Einerseits gibt es Reaktionen, die sehr schnell, sogar explosionsartig verlaufen, andererseits sehr langsame. Die Beigabe spezieller Substanzen – Katalysatoren – kann die Reaktionen bedeutend beschleunigen; andere Substanzen – sogenannte Inhibitoren oder Moderatoren – hemmen chemische Prozesse. Die Erforschung der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen hat eine sehr große Bedeutung für die Technologie und naturwissenschaftliche Disziplinen, auch für die eng mit der Chemie verknüpfte Biologie.

Hier können wir einen sehr großen Kreis von Fragen, die mit der chemischen Kinetik zusammenhängen, nur insoweit berühren, als sie für das Verständnis der allgemeinen Prinzipien der statistischen Physik von Interesse sind.

Zuerst müssen wir darauf hinweisen, daß chemische Reaktionen nicht unbedingt irreversibel verlaufen. Nehmen wir beispielsweise an, daß sich Wasserstoff und Sauerstoff in einem geschlossenen Gefäß befinden und eine hohe Temperatur, angenommen 800°C haben. Ein Teil reagiert, und es bildet sich Wasserdampf. Aber selbst bei einem Gemisch der Zusammensetzung  $O_2 + 2H_2$  geht die Reaktion nicht zu Ende, d. h., es wird kein reiner Wasserdampf erhalten. Im Gleichgewicht bildet sich ein Gemisch der Ausgangskomponenten und Wasserdampf. Dieser Zustand wird üblicherweise mit gegenläufigen Pfeilen gekennzeichnet:



Das bedeutet, daß pro Zeiteinheit gleich viel direkte und umgekehrte Reaktionen ablaufen, wodurch sich das Gleichgewicht ergibt.

Die direkte Reaktion wird von Wärmeabgabe und Volumenverringerung begleitet: Aus drei Molekülen entstehen zwei.

Wir nehmen an, daß Temperatur und Druck konstant bleiben. Unter dieser Bedingung nehmen 2 Mol Wasserdampf genau  $\frac{2}{3}$  des Volumens des Ausgangsgemisches ein.

Das Volumen des Gemisches kann man bei gleichbleibendem Druck unendlich langsam verändern. Wenn man noch die Temperatur konstant hält, indem man Wärme zu- oder ableitet, verschiebt sich die Zusammensetzung des Gemischs entsprechend der Veränderung seines Volumens. Diese Verschiebung ist aber völlig reversibel, weil sie nur auf Kosten der Volumenänderung erreicht wurde und die Umwandlungsgeschwindigkeit der Substanz insgesamt davon abhängt, mit welcher Geschwindigkeit sich das Volumen ändert. Das entspricht der allgemeinen Definition reversibler Prozesse in Kapitel 5.

Völlig anders verläuft die gleiche Reaktion, wenn man ein Knallgasgemisch  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  bei Zimmertemperatur entzündet. Es entsteht eine Explosion, d.h. eine schnelle Verbrennung des Gemischs. Die Verbrennungsgeschwindigkeit wird bestimmt durch die kinetischen Bedingungen, z.B. die Wärmeübertragung von den Verbrennungsprodukten auf das Gas, das noch nicht reagiert hat, oder die Wahrscheinlichkeit der chemischen Umwandlung beim elementaren Akt der Molekülzusammenstöße. Das ist ein typisch irreversibler Prozeß, der zum Anwachsen der Entropie führt.

Mit der Geschwindigkeit der Wärmeübertragung haben wir uns im vorigen Kapitel beschäftigt, jetzt betrachten wir allgemein das Problem der Wahrscheinlichkeit der chemischen Umwandlung beim Elementarprozeß. Zwei Atome, die keine chemische Verbindung eingehen können, stoßen sich auf einer geringen Entfernung ab. Das verhindert ihre Annäherung, und bis zu einem gewissen Grade gilt das Modell der elastischen Kugeln, das in der physikalischen Kinetik angewandt wird. Wenn sich die Atome verbinden können, entsteht bei ihrer weiteren Annäherung eine Umordnung der Elektronenschalen, was eine Umwandlung der Abstoßung in eine Anziehung zur Folge hat. Wir bemühen uns,

eine Kurve der potentiellen Energie der Wechselwirkung der Atome, die eine chemische Verbindung eingehen können, zu zeichnen.

Bei sehr großen Entfernungen wirken geringe Anziehungskräfte zwischen den Atomen. Sehr grob können sie damit erklärt werden, daß eine Elektronenschale jedes Atoms den Kern des anderen Atoms anzieht und diese Anziehung etwas die Abstoßung gleichartig geladener Kerne und Schalen übersteigt. Wenn eine anziehende Kraft wirkt, wird an den Atomen bei ihrer Annäherung eine Arbeit geleistet. Da

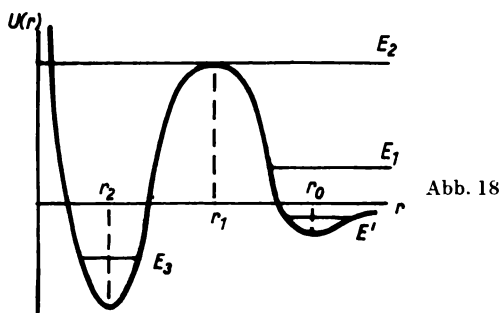


Abb. 18

aber die Arbeit gleich der negativ gemessenen Änderung der potentiellen Energie ist, entspricht der Annäherung der Atome eine Verringerung der potentiellen Energie ihrer Wechselwirkung. Wenn wir voraussetzen, daß bei einer unendlichen Entfernung die potentielle Energie der Wechselwirkung gleich Null ist, also  $U(\infty) = 0$ , müssen wir  $U(r)$  als negative Größe bei großem  $r$  (Abb. 18) erhalten. Das Auftreten von Abstoßungskräften muß dagegen zum Anwachsen von  $U$  führen, so daß links vom Punkt  $r_0$  die potentielle Energie wächst und positiv wird. Bei Atomen, die nicht chemisch reagieren können, wächst  $U$  bei Verringerung von  $r$  unbegrenzt an. Wenn eine chemische Reaktion möglich ist, werden die Abstoßungskräfte wieder zu Anziehungskräften, d. h.,  $U$  wird nach einem Punkt  $r_1$  wieder kleiner. Das Absinken kann nicht unbegrenzt vor sich gehen, weil bei  $r \rightarrow 0$  die elektrische Abstoßung der Kerne wieder überwiegt. Wie wir noch sehen werden, können sich einige Kerne zu einem einzigen vereinigen, aber dann liegt keine chemische, sondern eine Kernreaktion vor. Der Vereinigung der Kerne

geht ein Bereich der Abstoßung voraus (die Kerne haben gleiche Ladung), was auch für die chemische Verbindung von Atomen wichtig ist.

Auf der Abbildung 18 kann man mit derselben senkrechten Skala auch die Gesamtenergie  $E$  zweier sich abstoßender Atome abbilden. Aber da die Energie erhalten bleibt, hat die Darstellung von  $E$  die Form einer horizontalen Geraden.

Wir wollen zwei solche Geraden betrachten, die den Energien  $E_1$  und  $E_2$  entsprechen. Beginnen wir mit  $E_1$ , das kleiner als der im Punkt  $r_1$  auftretende Maximalwert von  $U$  ist. Die Annäherung von Atomen mit der Energie der Relativbewegung  $E_1$  kann nur bis zum Schnittpunkt der horizontalen Geraden  $E_1$  mit der Kurve  $U(r)$  gehen. Die kinetische Energie ist gleich  $E - U$ , und wenn  $E$  kleiner als  $U$  ist, wird die kinetische Energie  $\frac{mv^2}{2}$  negativ. Das ist aber nach der klassischen Mechanik unmöglich. (Wie es in der Quantentheorie ist, werden wir weiter unten sehen.) Die klassische Mechanik ist auf die Elektronenbewegungen im Atom nicht anwendbar, aber die Bewegung des Atoms als Ganzes beschreibt sie gut, da der Atomkern ein genügend schweres, „fast klassisches“ Teilchen ist.

Folglich können Atome mit der Energie  $E_1$  keine chemische Verbindung eingehen.

Bei der Energie  $E_2$ , die gleich dem Maximalwert von  $U$  im Punkt  $r_1$  oder größer als dieser ist, hindern die Abstoßungskräfte die Atome nicht mehr an der Annäherung. Wenn nur zwei Atome zusammenprallen, fliegen sie danach wieder auseinander: Wenn sie nämlich den Berg in der Kurve von Abbildung 18 überwunden haben, können sie ebenso gut wieder auseinanderfliegen. Die Gesetze der Mechanik sind völlig reversibel. Um die Verbindung zu festigen, müssen die Atome im Moment des Zusammenpralls einen Energiebetrag abgeben, um eine Energie  $E_3$  zu behalten, die unter dem Buckel liegt. Der Energieüberschuß  $E_2 - E_3$  kann an einen dritten Körper, ein Atom oder Molekül, die sich bei der Annäherung der zusammenprallenden Atome in deren Nähe befinden, abgegeben werden. Man sieht, daß ein Dreifachstoß notwendig ist.

Wir haben die Energie  $E_3$  unterhalb von Null eingezeichnet. Das bedeutet, daß der dritte Körper mehr Energie auf-

genommen hat, als die beiden reagierenden Atome vor der Reaktion (nach Abzug der Energie der Wärmebewegung) hatten. In diesem Fall wird die Reaktion exotherm genannt, sie geht unter Wärmeabgabe vor sich. Wenn  $E_3 > 0$ , muß die Wärme  $E_3$  zugeführt werden, um eine Reaktion zu bewirken (endotherme Reaktion). Aber in jedem Falle müssen die zusammenstoßenden Atome eine größere relative Bewegungsenergie haben als die Höhe des Buckels der Abstößungskurve, die als Reaktionsaktivierungsenergie (meistens kurz als Aktivierungsenergie) bezeichnet wird. Sie wird mit dem Buchstaben  $A$  bezeichnet. Für gewöhnlich ist  $A$  bedeutend größer als die Wärmeenergie der Atombewegung  $\Theta$ .

Da die kinetische Energie der zusammenstoßenden Atome eine Maxwell-Verteilung aufweist, wird der Teil der Atome, die reagieren können, durch den Faktor

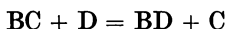
$$e^{-\frac{A}{\Theta}}$$

bestimmt. Die Summation aller Energien, die  $A$  übersteigen, führt nur zu einem Faktor vor der Exponentialfunktion. Das erhaltene Gesetz wurde nach *Arrhenius* benannt.

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur ist sehr groß. Für die charakteristische Größe  $A$  gilt  $A \approx 4 \cdot 10^{-12}$  erg. Der entsprechende Faktor wird dann  $e^{-\frac{A}{\Theta}} = e^{-100} = 10^{-43}$ . Das Atom erleidet annähernd  $2 \cdot 10^9$  Zusammenstöße pro Sekunde, weil die freie Weglänge  $2 \cdot 10^{-5}$  cm und die Geschwindigkeit infolge der Wärmebewegung  $4 \cdot 10^4$  cm/s beträgt. Es ist klar, daß in dem angeführten Beispiel die Reaktion überhaupt nicht vor sich geht, da sich in einem Kubikzentimeter  $3 \cdot 10^{17}$  Atome befinden und das Produkt  $3 \cdot 10^{19} \cdot 2 \cdot 10^9 \cdot 10^{-43} = 10^{-14}$  Atome/s beträgt. Man muß 10 Millionen Jahre warten, damit 1 Atom reagiert. Nehmen wir jetzt eine Temperatur, die viermal so hoch ist wie die Zimmertemperatur (in der absoluten Kelvin-Skala, d.h. vom absoluten Nullpunkt an gerechnet). Der Arrhenius-Faktor ist dann gleich  $10^{-\frac{43}{4}} \approx 10^{-10}$ . Dann beträgt die Zahl der Reaktionen  $3 \cdot 10^{19} \cdot 2 \cdot 10^9 \cdot 10^{-10} = 6 \cdot 10^{18}$ . Die Reaktion läuft innerhalb von 2 bis 3 Sekunden ab.

Die Reaktion zwischen Atomen erfordert die Anwesenheit eines dritten Körpers, der den Energieüberschuß aufnimmt. Bei der Reaktion von Molekülen untereinander

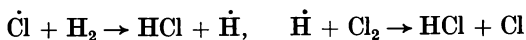
ist dies nicht erforderlich. Bei der Substitutionsreaktion



wird der Energieüberschuß zwischen den Reaktionsprodukten ausgetauscht. Jedoch ist es in diesem Fall nicht gleichgültig, von welcher Seite das Atom D auf BC stößt. Die potentielle Energie der Wechselwirkung dreier Körper ist nicht als Kurve darstellbar: Es muß eine ganze Fläche in der Art des Reliefs einer Berglandschaft konstruiert werden. Dabei kann es Einschnitte (Gebirgspässe) geben, wo die Potentialbarriere am niedrigsten ist. An einem Einschnitt geht die Reaktion am leichtesten vonstatten. Aber in die allgemeine Reaktionswahrscheinlichkeit muß die Wahrscheinlichkeit des Stoßes von der richtigen Seite her eingehen (*sterischer Faktor*).

Auf der Abbildung 18 sieht man im Kurvenverlauf der potentiellen Energie links neben der Barriere eine *tiefe* Potentialmulde und rechts eine *flache*. Wenn die Tiefe der flachen Mulde bei Zimmertemperatur gleich  $\Theta$  ist, d.h. gleich der Energie der Wärmebewegung, so ist eine Verbindung der Atome mit der Energie  $E'$  (vgl. Abb. 18) instabil. Jeder Zusammenstoß solch eines Quasimoleküls mit einem Atom oder Molekül kann von einer Energieabgabe begleitet sein, die für die Spaltung ausreicht. Aber die Sache ändert sich bei sehr niedrigen Temperaturen. Dann vereinigen sich die Atome, und das Gas geht in den flüssigen Zustand über. Hierfür sind die flachen Potentialmulden verantwortlich.

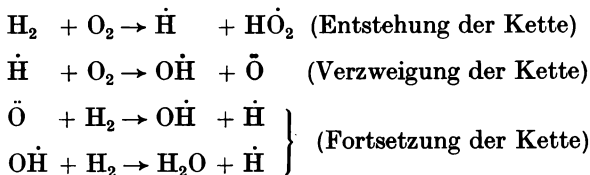
Sehr viele Reaktionen verlaufen nicht so direkt, wie sie in elementaren Chemielehrbüchern beschrieben werden, sondern über Zwischenprodukte, weil sich dabei die Aktivierungsenergien stark verringern. Sie verringern sich besonders stark, wenn die Atome oder Verbindungen, die in den Zwischenreaktionen auftreten, freie, nicht abgesättigte Valenzen haben. Diese Atome und Moleküle nennt man *Radikale*. Wir wollen sie mit einem Punkt über dem chemischen Symbol kennzeichnen. Die Reaktion der Verbindung von Chlor und Wasserstoff verläuft zum Beispiel so:



usw., nicht aber nach der Formel  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$ . Die erste ungesättigte Valenz bildet sich bei Zimmertemperatur

nicht von selbst. Für gewöhnlich ist es dabei notwendig, daß unter der Wirkung einer äußeren Lichtquelle das Molekül  $\text{Cl}_2$  in zwei Atome gespalten wird. Danach reagiert das Gemisch sehr schnell in der angegebenen Weise. Jedesmal erscheint abwechselnd eine ungesättigte Valenz eines freien Wasserstoff- bzw. Chloratoms. Die Reaktion verläuft wie eine Kette und heißt deshalb auch Kettenreaktion.

N. N. Semjonow entdeckte eine wichtige Klasse von Kettenreaktionen, wo anstelle einer ungesättigten Valenz mehrere auftreten. Zum Beispiel verläuft die Oxydation von Wasserstoff nach folgendem Schema:



Wir bemerken, daß das Radikal  $\dot{\text{H}}\text{O}_2$  wenig aktiv ist.

So erhält man aus einem aktiven Zentrum mit einer ungesättigten Valenz  $\dot{\text{H}}$  drei: Ein Hydroxyl  $\text{OH}\dot{\text{H}}$  und zwei  $\dot{\text{H}}$ . Wenn die Radikale  $\dot{\text{H}}$  wieder je drei Radikale ergeben können, steigt die Reaktion lawinenartig an. Das kann verhindert werden entweder durch die Rekombination von  $\dot{\text{H}}$ -Atomen an der Gefäßwand oder durch Bildung eines nicht-aktiven Radikals  $\dot{\text{H}}\text{O}_2$  im Volumen. In Abhängigkeit von den Bedingungen beim Reaktionsverlauf, d.h. vom Druck im Gefäß, von der Größe des Gefäßes, der Beimischung inerter Gase, der Bearbeitung der Gefäßwände, kann die verzweigte Kettenreaktion entweder beschleunigt oder verzögert werden.

Es soll bemerkt werden, daß die Schüler Semjonows zuerst die verzweigte Kettenreaktion fanden und Semjonow sie dann mit Hilfe der aktiven Zentren erklärte. Ein Ausgangspunkt der Kettentheorie war die kritische Gefäßabmessung. Bei sehr kleinen Abmessungen gehen die Radikale hauptsächlich an die Gefäßwand und rekombinieren dort, bei sehr großen Gefäßabmessungen verläuft die Reaktion explosionsartig.

Man ist heute in der Lage, freie Radikale im kondensierten Zustand zu speichern, wobei ihre Rekombination erschwert wird.

Spezielle Beimischungen (Inhibitoren) können die Aktivität der Radikale verringern und Systeme aus überkritischen Zuständen, wo sich die Ketten lawinenartig fortsetzen und häufig zur Explosion führen, in unterkritische, wo der Verlauf der Kette gedämpft ist, verwandeln.

Die Entwicklung der chemischen Kinetik hat gezeigt, daß die große Mehrheit der Reaktionen Kettenreaktionen von Radikalen sind. Aber ihre einzelnen Glieder existieren oft nur auf dem Papier. Eindeutige Beweise dafür, daß eine bestimmte Reaktion nach dem angegebenen Schema verläuft, hat man nur für einige Beispiele. Für gewöhnlich ist die Aufstellung einer Reaktion mit diesem oder einem anderen Schema hauptsächlich von der wissenschaftlichen Schule und der Tradition abhängig.

Groß ist die Bedeutung der Radikalen auch in der Biochemie lebender Organismen. Der bekannte Schüler *Semjonows*, *N. M. Emanuel*, schlug eine Methode der Behandlung bösartiger Gewebearbildungen vor, und zwar das Verzögern von Oxydationsprozessen im befallenen Gewebe mit Inhibitoren. Versuche an Mäusen hatten aussichtsreiche Resultate. Der Krebs weicht zurück!

Die Beteiligung von Radikalen an Oxydationen ist für das Verständnis der Flamme sehr wichtig. Das Problem besteht darin, die Bedingungen für den Verbrennungsablauf

| Verbren-<br>nungs-<br>produkte | Reaktions-<br>zone | Heiz-<br>zone | Kaltes<br>Gas |
|--------------------------------|--------------------|---------------|---------------|
|--------------------------------|--------------------|---------------|---------------|

Abb. 19

zu erklären, bei dem sich die Flamme im brennenden Gemisch mit einer genau definierten Geschwindigkeit, die vom Druck und der Zusammensetzung des Gemisches abhängt, ausbreitet. Grundlegende Resultate erzielten hierbei *J. B. Seldowitsch* und *D. A. Frank-Kamenezki*. In großen Zügen kann man sagen, daß sich die Verbrennung in Gasen nach folgendem Mechanismus ausbreitet (Abb. 19). Im kalten Gas verläuft die Reaktion wegen der hohen Aktivierungsenergie mit verschwindend kleiner Geschwindigkeit. Die Wärme,

die in der Reaktionszone frei wird, kommt durch Wärmeleitung in eine benachbarte Erwärmungszone. Hier beginnt die Reaktion, die ihrerseits neue Gasanteile erwärmt. Es ist sehr wesentlich, daß außer der Flammenwärme auch aktive Zentren vorausseilen (diffundieren), da dann die Reaktionen viel leichter beginnen. Es wurde bereits gesagt, daß die Radikale eine wesentlich geringere Aktivierungsenergie der Reaktion haben als die stabilen Substanzen.

Manchmal genügt eine Diffusion der Radikale, um eine Reaktion ohne jegliche Erwärmung des Gemisches herbeizuführen. Dies erklärt den Mechanismus der sogenannten kalten Flamme vom Typ der Sumpf-Irrlichter bei der Oxydation von Phosphorwasserstoff.

Es ist wesentlich, daß die Flamme „selbst“ ihre Geschwindigkeit bestimmt. Wenn die Geschwindigkeit aus irgendeinem Grund größer wird, kann das Gemisch nicht reagieren, die Wärmeübertragung (oder die Bildung aktiver Zentren) kommt nicht nach, und die Verbrennung wird aufgehoben. Wenn sich umgekehrt die Geschwindigkeit der Flamme verringert, verstärken die abgegebene Wärme und die aktiven Zentren die Reaktionsgeschwindigkeit in dem Raum, wo die Vorwärtsbewegung der Flamme langsamer geworden ist, so daß im benachbarten Volumen die Reaktion beschleunigt und die Verzögerung wieder aufgehoben wird. So stellt sich stabil ein bestimmter Geschwindigkeitswert ein, der gewöhnlich die Größenordnung von einigen Metern pro Sekunde hat.

## 11. Die Kinetik der Kernreaktionen

Die Uranspaltung und das Tröpfchenmodell. Neutronen, die bei der Spaltung auftreten. Die kritische Masse. Die obere Grenze der kritischen Masse. Thermonukleare Reaktionen in der Natur. Der Tunnel-Effekt in der Quantenmechanik. Reaktionen zwischen Wasserstoffatomen. Die Unzweckmäßigkeit der Verwendung von Beschleunigern für die Kernenergetik. Die Geschwindigkeit von thermonuklearen Reaktionen. Strahlungsverluste im glühenden Plasma.

Der Ausdruck „Kettenreaktion“ ist heute allgemein weit verbreitet und wird bei verschiedensten Anlässen im täglichen Leben und in der Presse verwendet. Dafür ist nicht in erster Linie die Kettenreaktion in der Chemie verantwortlich, sondern die Kettenreaktion von Atomkernen.<sup>1)</sup> Im Unterschied zur chemischen Kettenreaktion war ihre Entdeckung zielgerichtet. Bei der Entdeckung des Elementaraktes der Spaltung eines Urankerns gab es eine gewisse Zufälligkeit. Man sagt, daß *Fermi*, als er die Wirkung der Neutronen auf den Kern systematisch erforschte, die Bruchstücke der Spaltung wegen eines Stückchens Aluminiumfolie in der Apparatur nicht bemerkte.<sup>2)</sup>

Die Spaltung entdeckten drei Jahre später *Hahn* und *Straßmann* mit radiochemischen Methoden. Sie stellten fest, daß die Träger der Radioaktivität nach der Bestrahlung des Urans mit Neutronen die chemischen Eigenschaften von Elementen mit mittlerer relativer Atommasse haben. Das bewies, daß sich der schwere Urankern in zwei etwa gleiche Teile spaltete. Jeder weiß nur zu gut, was danach folgte. Wir möchten nur besprechen, wie die Kettenreaktion des Atomkerns vorausgesagt wurde.

---

<sup>1)</sup> Teilweise popularisierte natürlich der *N. N. Semjonow* und *S. Hinselwood* zuerkannte Nobelpreis die Kettenreaktion. Beide hatten unabhängig voneinander die Kettenreaktion in der Chemie entdeckt.

<sup>2)</sup> Bei seinen Kollegen hatte *Fermi* den Spitznamen „Papst“, d. h., er wurde für unfehlbar gehalten. Das bezog sich aber auf theoretische Berechnungen und nicht auf das Experiment.

Die Kernspaltung gleicht in vielem dem Zerreißen eines elektrisch geladenen Wassertropfens. Die elektrostatischen Abstoßungskräfte überwinden die Oberflächenspannung, der Tropfen wird ausgedehnt, dann bildet sich auf ihm eine Einschnürung, ein dünnes Zwischenstück, und es entsteht ein Riß. Außer den zwei Tropfenhälften entstehen aus dem Zwischenstück ein oder zwei sehr kleine Tröpfchen. Wenn die Analogie der Spaltung mit dem Tröpfchenriß so weit berechtigt ist, kann man erwarten, daß außer den Bruchstücken ein oder einige Neutronen entstehen.

Das ist eine Kardinalfrage. Wenn im Mittel bei einem Spaltungsakt *mehr* als ein Neutron erhalten wird, so können sie beim Auftreffen auf andere Urankerne diese ihrerseits teilen: Es wird eine verzweigte Kettenreaktion entstehen.

Derartig weitgehende Schlußfolgerungen zog das Studium eines Wassertropfens, kleiner als ein Stecknadelkopf, nach sich.

Es versteht sich, daß nicht jedes Neutron wirksam wird. Es kann auch einfach aus dem Uranblock herausfliegen, ohne mit einem Kern zusammenzustoßen, oder von einem Kern eingefangen werden, ohne eine Spaltung auszulösen. Ein schweres Uranisotop mit der relativen Atommasse 238 fängt leicht Neutronen ein, ein leichtes Isotop mit der relativen Atommasse 235, das aber 140mal seltener vorkommt, wird leicht gespalten. Das führt zu großen Komplikationen bei der Realisierung der Kettenreaktionen, aber bekanntlich ist sie trotzdem realisiert worden.

Eine Hauptschwierigkeit bestand darin, daß die Wahrscheinlichkeiten der elementaren Prozesse ungenügend bekannt waren: die Wahrscheinlichkeit einer Spaltung, die Zahl der Neutronen bei einer Spaltung, die Wahrscheinlichkeit des Einfangens von Neutronen, d. h. Neutronenverluste in der Substanz selbst, und die Diffusionskoeffizienten des Neutrons im Uran und im Moderator (dort werden die Neutronen gebremst, langsame Neutronen sind effektiver für die Spaltung). Alle diese Werte wurden erstmals aus dem integralen Verhalten der Reaktoren gefunden. Ähnlich verhält es sich bei der Abschätzung der Wahrscheinlichkeit einzelner elementarer Reaktionen mit aktiven Zentren in der Chemie. Aber die Chemiker haben weniger zuverlässige Bedingungen als die Physiker, da für gewöhnlich der detaillierte Verlauf chemischer Reaktionen nicht genau feststeht.

Die Geschwindigkeit der Kettenreaktion mit langsamen Neutronen reguliert man, indem man Kadmiestäbe in den Reaktor hinein- und herausbewegt. Kadmium absorbiert Neutronen in großem Maße und ist in gewissem Sinne den Inhibitoren in der Chemie vergleichbar. Bei reinem  $U^{235}$  und bei Plutonium ist auch eine ungesteuerte Kettenreaktion von schnellen Neutronen möglich. Hierbei muß eine bestimmte Masse schnell aus einem unterkritischen in einen überkritischen Zustand überführt werden. Wenn das langsam geschieht, sprengt die abgegebene Wärme die Substanz früher, als sein Hauptteil reagiert hat. Da aber der Übergang aus dem unterkritischen in den überkritischen Zustand nicht mit beliebig großer Geschwindigkeit vor sich geht, hat die Anfangsmasse des aktiven Materials eine obere Grenze. Deshalb kam ein erfinderischer Kopf auf die thermonukleare Reaktion. Die Bedingungen, unter denen in der Natur Kettenreaktionen von Kernen mit Neutronen vor sich gehen (ohne Einmischung des Menschen), sind unbekannt. Deshalb zollen wir der Rhetorik Tribut und bringen unser Bedauern zum Ausdruck, daß diese Reaktionen überhaupt physikalisch möglich sind. Bezüglich der thermonuklearen Reaktionen wäre das kaum angebracht, da sie die ganze Energie freisetzen, die die Sonne ausstrahlt. Außerdem kann die friedliche Nutzung der thermonuklearen Reaktionen den Energiebedarf der gesamten Menschheit praktisch für alle

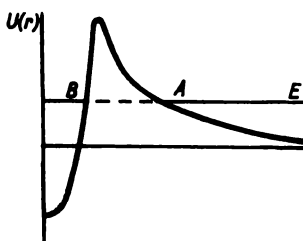


Abb. 20

Zeiten decken (wenn nicht eine nichtfriedliche Anwendung diesen Bedarf selbst zunichte macht).

Betrachten wir nun den Mechanismus der thermonuklearen Reaktionen. Auf der Abbildung 18 geht die Kurve der potentiellen Energie links in ein Gebiet, das der Kernabstoßung entspricht. Wenn wir den Maßstab dieses Teiles hunderttausendmal auf der Abszisse vergrößern und auf der Ordinate

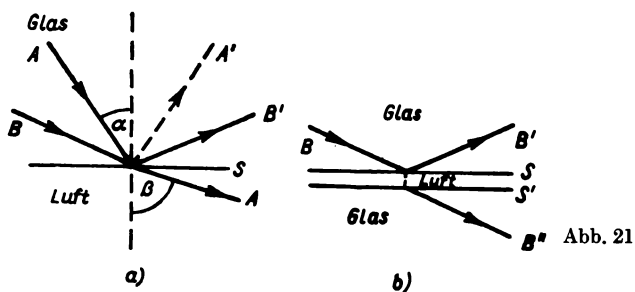
ebensoviel verkleinern, kommen wir sehr nahe an den Kern heran. Dann erhalten wir Abbildung 20. Der abfallende Teil der Kurve entspricht der Coulombschen Ausstoßung der Kerne. Bei geringen Entfernungen zeigt sich die Wirkung der Kernanziehungskräfte, die die elektrostatische Ausstoßung übersteigen. Deshalb bekommt die Kurve die Form einer Barriere, ähnlich der Kurve auf Abbildung 18.

Hieraus könnte man den Schluß ziehen, daß nur Kerne, deren Energie der Relativgeschwindigkeit höher als die Barriere ist, miteinander reagieren können. Die Quantenmechanik eröffnet aber eine andere Möglichkeit.

Die Teilchenbewegung kann, ähnlich der Ausbreitung des Lichtes, nach einem Wellengesetz betrachtet werden.

Es gibt eine Menge Erscheinungen, bei denen die Wellengesetze näherungsweise durch die Ausbreitungsgesetze von Lichtstrahlen ersetzt werden können. So gehen die Wellengleichungen der Quantenmechanik bei der Anwendung auf genügend schwere Körper in die Newtonschen Bewegungen längs bestimmter Flugbahnen über.

Aber es gibt noch einen anderen Kreis von Erscheinungen, wo man ohne den Wellenbegriff nicht auskommt, genauso wenig, wie man die gesamte Optik auf dem Begriff des Strahls



aufbauen kann. Wir betrachten eine Erscheinung, die nicht nur mit Hilfe der Strahlen erklärt werden kann. Jeder weiß sicherlich, was eine innere Totalreflexion ist (Abb. 21 a). Wenn der Lichtstrahl A aus einem (optisch) dichteren Medium in ein weniger dichtes eintritt, z.B. aus Glas (oberhalb der Oberfläche S) in Luft, wird er an der Oberfläche partiell ins Glas reflektiert (A'). Bei einem bestimmten Ein-

fallswinkel  $\alpha$  wird der Brechungswinkel  $\beta$  zu  $90^\circ$ , d. h., der Strahl läuft entlang der Oberfläche in der Luft. Bei größeren Einfallswinkeln dringt der Strahl B überhaupt nicht in die Luft ein, sondern wird völlig ins Glas zurück reflektiert. Alles Gesagte läßt sich in der Sprache der Lichtstrahlen wunderbar beschreiben.

Aber die Luft soll im folgenden Beispiel nur als dünne Schicht zwischen zwei Gläsern existieren (Abb. 21 b). Die Dicke der Schicht soll nur wenige Wellenlängen des Lichtes betragen. Dann zeigt es sich, daß das Licht in der Art einer gedämpften Welle ein wenig in die Luft eindringt. Das erklärt sich in allgemeinen Worten dadurch, daß eine Welle keine scharfe Grenze hat, an der sie sprunghaft verschwindet. Da sich auf dem Weg der Welle wiederum Glas befindet, breitet sich die Welle im Glas unter demselben Winkel aus, unter dem sie an die Oberfläche der Schicht kam, klingt aber nicht mehr ab.

Wenn man die Gesetze der Wellenbewegung auf den Zusammenstoß von Kernen anwendet, zeigt sich, daß im Punkt A auf Abbildung 20 keine völlige Reflexion entsteht, ähnlich wie dies bei Licht in dem Falle zutrifft, der in Abb. 21 b dargestellt ist. Zwischen A und B kann sich ebenfalls ein Teilchen hindurchbewegen; aber hat es dann nicht negative kinetische Energie? Das ist nicht der Fall, da sich die Begriffe kinetische und potentielle Energie nur auf die Newtonsche Bewegung beziehen. Auf dem Abschnitt AB gibt es keine klassische Flugbahn, da es sich um eine Wellenbewegung handelt. Ihm entspricht nur die gesamte Energie  $E$ , die immer erhalten bleibt. Kinetische und potentielle Energie kommen auf dem Abschnitt AB nicht einzeln vor. Also können Quantenteilchen die Potentialbarriere durchdringen, genauso wie Lichtwellen die dünne Luftschicht.

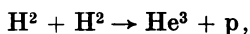
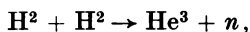
Die Durchdringungswahrscheinlichkeit ist um so größer, je schneller sich die Teilchen bewegen, und mit guter Genauigkeit kann sie mit folgender Formel beschrieben werden:

$$W = e^{-\frac{4\pi^2 Z_1 Z_2 e^2}{h\nu}}.$$

Hier tritt die uns schon bekannte Zahl  $e = 2,718 \dots$  (geradstehendes  $e$ ) und die Elementarladung  $e$  (Kursivbuchstabe) auf. Eine Verwechslung der beiden Symbole wird auch dadurch vermieden, da  $e = 2,718 \dots$  in der Basis und die

Ladung  $e$  im Exponenten steht.  $Z_1$  und  $Z_2$  sind die Ladungen der zusammenstoßenden Kerne, in Einheiten der Elementarladung  $e$  ausgedrückt, d.h.,  $Z_1$  und  $Z_2$  sind positive ganze Zahlen.  $v$  ist die Relativgeschwindigkeit der Kerne vor dem Zusammenstoß,  $h$  ist eine besondere elementare Konstante, die *Planck* eingeführt hat. Über sie wird im folgenden Kapitel Genaueres gesagt; hier wollen wir nur anführen, daß  $h = 6,626 \cdot 10^{-27}$  erg s ist.

Bei gegebener kinetischer Energie haben leichte Teilchen eine größere Geschwindigkeit als schwerere, da  $K = \frac{mv^2}{2}$  und folglich  $v$  umgekehrt proportional zur Quadratwurzel aus  $m$  ist. Der negative Exponent in der Formel für  $W$  hat einen um so kleineren absoluten Wert, je größer  $v$  ist. Folglich ist die Durchdringungswahrscheinlichkeit durch den Potentialwall bei leichten Kernen am größten. Am leichtesten verlaufen deshalb folgende thermonukleare Reaktionen:



Hier ist  $n$  ein Neutron,  $p$ ,  $\text{H}^2$  und  $\text{H}^3$  sind Wasserstoffisotope: gewöhnlicher ( $p = \text{Proton} = \text{H}^1$ ), schwerer (Deuterium) und sehr schwerer (Tritium) Wasserstoff.  $\text{He}^3$  und  $\text{He}^4$  sind leichte und schwere Heliumisotope. Deuterium kommt im natürlichen Wasserstoff im Verhältnis 1 : 5000 vor, Tritium zerfällt in 12 Jahren in das leichte Isotop  $\text{He}^3$  und ein Elektron. Deshalb kommt  $\text{H}^3$  in der Natur nicht vor, es muß durch Kernreaktionen nach dem Schema  $\text{Li}^6 + n \rightarrow \text{H}^3 + \text{H}^4$  gewonnen werden, d.h. durch die Bestrahlung eines leichten Lithiumisotops mit Neutronen aus einem Kernreaktor. In allen drei dargestellten Reaktionen sind die Ladungen der zusammenstoßenden Teilchen  $Z_1$  und  $Z_2$  gleich 1. In der dritten Reaktion ist ein Teilchen,  $\text{H}^3$ , schwerer, dafür aber ist die Energieabgabe viermal so groß. Außerdem geht die Umordnung der Kernbausteine bei dieser Reaktion bedeutend leichter vonstatten als bei den beiden  $\text{H}^2$ -Kernen.

Die Reaktion kann durch Absprenge eines der Kerne im Beschleuniger realisiert werden. Dabei zeigt sich aber, daß

diese abgesprengten Kerne fast alle keine Reaktion vollführen und ihre Energie umsonst für das Herausschlagen von Elektronen aus den Atomen der beschossenen Substanz verausgaben. Nur einer von hunderttausend Kernen, die aus dem Beschleuniger kommen, reagieren schon, bevor sie ihre Energie verlieren. Deshalb ist der Beschleuniger für die Kernenergetik unvorteilhaft. Man muß so verfahren, daß die schnellen Kerne ihre Energie vor der Reaktion nicht verlieren. Dazu muß die Temperatur des Mediums so weit erhöht werden, daß die Atome ionisiert werden, d.h., daß die Kerne bloßgelegt werden, ihre Elektronen verlieren. Dann wird die Kernenergie nicht mehr für das Herausschlagen von Elektronen verschwendet, und beim Zusammenstoß von zwei Kernen kann mit großer Wahrscheinlichkeit eine Reaktion entstehen. Die Rolle des „Beschleunigers“ spielt dabei die hohe Temperatur, die die Bedingungen schaffen muß, unter denen die Kernenergie nicht nutzlos verschwendet wird wie bei der kalten Substanz. Die erhitzte Substanz oder das Plasma beginnt als „Kernfeuer“ zu brennen, das millionenmal mehr Energie pro Einheit glühender Masse abgibt als das gewöhnliche Feuer. Kernreaktionen, die im erhitzten Medium vor sich gehen, werden als thermonuklear bezeichnet. Im Inneren von Sternen, wo die Materie durch einen großen Druck komprimiert ist, können thermonukleare Reaktionen relativ langsam verlaufen, wenn die Temperatur nicht zu hoch ist. Die Temperatur im Innern der Sterne ist genügend genau bekannt. Sie wird mit verschiedenen Methoden abgeschätzt, darunter aus der Energieabgabe thermonuklearer Reaktionen, und die Resultate stimmen miteinander überein.

Unter Erdbedingungen ist es bisher nicht gelungen, glühendes Plasma so lange zu erhalten, wie notwendig wäre, damit ein merklicher Teil der Kerne reagiert. Deshalb sind gezielte thermonukleare Reaktionen noch nicht erreicht worden. Ungezielte hat man – wie bekannt – erhalten.

Jetzt wollen wir erklären, wie die Geschwindigkeit thermonuklearer Reaktionen von der Temperatur abhängt. Man hat den Teil der Kerne zu nehmen, die die gegebene Geschwindigkeit  $v$  haben  $[q(v)]$ , mit der Reaktionswahrscheinlichkeit  $W$  zu multiplizieren, d.h. folgendes Produkt zu schreiben:

$$q \cdot W = e^{-\frac{mv^2}{2\theta}} - \frac{4\pi^2 Z_1 Z_2 e^2}{h v}.$$

Dieser Ausdruck ist sehr von der Geschwindigkeit abhängig, die zweimal in die Exponenten eingeht. Wir bemerken, daß  $q \cdot W$  sowohl bei  $v = 0$  (wegen des zweiten Faktors) als auch bei  $v = \infty$  gegen Null geht. Es gibt einen Wert von  $v$ , bei dem die Wahrscheinlichkeit  $q \cdot W$  am größten ist. Dieser Wert  $v$  bestimmt auch die Geschwindigkeit thermonuklearer Reaktionen. Der Beitrag anderer  $v$ -Werte zur gesamten Reaktionsgeschwindigkeit ist unwesentlich.

Auf Abbildung 22 sind drei Kurven dargestellt: der Betrag des Exponenten der Maxwell-Verteilung  $q(v)$ , der „Barrieren-Faktor“ –  $\ln W$  und deren Summe, die in den Expo-

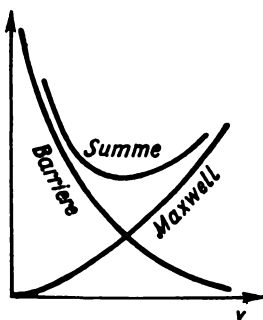


Abb. 22

nenten eingeht. Bei dem  $v$ -Wert, wo die Summenkurve ein Minimum hat, ist die Funktion  $q \cdot W$  am größten, da die Summe im Exponenten mit einem Minuszeichen versehen ist.

Der minimale Wert des Betrages des Exponenten ist gleich

$$\frac{3}{2} \left( \frac{4\pi^2 Z_1 Z_2 e^2}{h v} \right)^{2/3} \left( \frac{m}{\Theta} \right)^{1/3}$$

Das ist mit dem Arrhenius-Faktor vergleichbar, der im Exponenten einen Wert enthält, der umgekehrt proportional zu  $\Theta$  ist. Bei der thermonuklearen Reaktion ist die Temperaturabhängigkeit schwächer, aber trotzdem genügend stark. Wenn die Temperatur des Deuterium-Plasmas von einer Million Grad auf das Doppelte anwächst, erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit um das 4000fache.

Die thermonukleare Reaktion kann sich faktisch selbst noch nicht bei dieser Temperatur halten, da sie weniger Energie freisetzt, als das glühende Plasma in Form elektromagnetischer Strahlung verliert. Die Wärmeverluste durch die Strahlung verringern die Temperatur des Plasmas, und die Reaktion bleibt nicht stabil. Die Energieverluste durch die Strahlung betrachten wir im folgenden Kapitel zusammen mit der Thermodynamik der elektromagnetischen Strahlung genauer.

## 12. Die Thermodynamik der Strahlung

Die Nahwirkung in der Elektrodynamik. Die Feldenergie und die Stoffenergie. Das statistische Gleichgewicht von Feld und Stoff. Der verspiegelte Hohlraum. Der Impuls des elektromagnetischen Feldes. Die Experimente *Lebedews*. Das Stefan-Boltzmannsche Gesetz. Der absolut schwarze Körper. Das Kirchhoffsche Gesetz. Absorptionsspektren. Was die thermodynamischen Reaktionen unter Erdbedingungen erschwert.

Wir sagten bereits, daß die wichtigsten Erkenntnisse der Physiker des 19. Jahrhunderts die Schaffung der Thermodynamik und die Theorie des Elektromagnetismus, der Elektrodynamik, waren. Entscheidende Ergebnisse erzielte hierbei *Maxwell*, der die allgemeinen Gleichungen des elektromagnetischen Feldes formulierte, die bezüglich ihrer fundamentalen Bedeutung denen *Newtons* für die Mechanik gleichzusetzen sind.

Die Mechanik *Newtons* stellte die Wechselwirkung von Objekten als Fernwirkung dar, als Kraft, die sehr schnell über die Entfernung zwischen den Objekten übertragen wird. In der Elektrodynamik wird die Wechselwirkung räumlich und zeitlich mit einer endlichen Geschwindigkeit übertragen, die gleich der Lichtgeschwindigkeit  $c \approx 3 \cdot 10^{10}$  cm/s ist; d.h., es existiert nur eine Nahwirkung. (Diese Geschwindigkeit  $c$  ist eine Fundamentalkonstante der Physik.) Die elektrische Ladung sendet eine elektromagnetische Störung als Signal aus, das danach bei einer anderen Ladung ankommt. Wenn die Störung bereits die erste Ladung verlassen hat und bei der zweiten noch nicht angekommen ist, befindet sich ein Teil der Energie im elektromagnetischen Feld. Hieraus folgt, daß das Feld, genau wie die elektrische Ladung, ein materielles Objekt ist<sup>1)</sup>, und man könnte nun denken, daß es sogar ein einfacheres Objekt ist, da es bezüg-

---

<sup>1)</sup> Aus diesem Grunde wurde hier — entsprechend dem russischen Original — das Wortpaar „Feld“ und „Stoff“ als Unterbegriffe der Materie und nicht, wie noch häufig in der physikalischen Literatur, „Feld“ und „Materie“ verwendet (Anm. der Red. d. dt. Ausgabe).

lich des Aufbaus von Ladungen einige Unklarheiten gibt und alles, was sich auf das Feld selbst bezieht, gründlich bekannt ist.

Heute ist die Einteilung der Materie in „Feld“ und „Stoff“ als sehr kompliziert anzusehen. Das bezieht sich auf die Lehre von den Elementarteilchen. In der statistischen Physik ist es unbedingt angebracht, das Feld als Objekt für sich anzusehen. In einem aus Stoff und elektromagnetischem Feld bestehenden System kann in einem Untersystem statistisches Gleichgewicht vorliegen – im Stoff, im Feld selbst und zwischen Feld und Stoff. Eine notwendige Bedingung dafür ist die räumliche Abgeschlossenheit des Feldes, vergleichbar damit, daß bei einem Gas nur dann Gleichgewicht festgestellt werden kann, wenn es sich in einem geschlossenen Gefäß befindet. In einem räumlich nicht abgeschlossenen Gebiet läuft das Feld immer mehr auseinander.

Die Bedingungen für das Gleichgewicht zwischen Feld und Stoff sind in einem geschlossenen Hohlraum ideal erfüllt, zum Beispiel in einem geschlossenen Ofen. Dabei muß der Ofen nicht unbedingt beheizt sein: Auch im kalten Ofen entsteht Gleichgewicht mit dem Feld. Das Gleichgewicht besteht darin, daß von jedem Quadratzentimeter der inneren Oberfläche pro Zeiteinheit so viel Energie an das Feld abgegeben wird, wie der Stoff umgekehrt aus dem Feld absorbiert. Das Feld enthält im Gleichgewichtszustand elektromagnetische Wellen aller Richtungen, Frequenzen und Polarisationen. (Als Polarisation wird die Vektorrichtung des elektrischen Feldes einer Welle bezeichnet; diese Richtung steht senkrecht zum Ausbreitungsvektor der Welle.) Hier gibt es eine Analogie zum Gas im Gleichgewichtszustand, das ebenfalls Moleküle mit allen möglichen Geschwindigkeiten, Schwingungs- und Rotationsenergien enthält.

Bei der Suche nach der richtigen Verteilung der elektromagnetischen Strahlung geriet die Physik das erste Mal in Widerspruch zu den klassischen Newtonschen Bewegungsgesetzen, und es wurde die Quantentheorie geboren. Zu ihr möchten wir den Leser allmählich hinführen.

Zunächst ist klar, daß beim Vorhandensein eines Gleichgewichts zwischen einem Stoff mit der Temperatur  $\Theta$  und einem Feld das Feld dieselbe Temperatur haben muß. Dann kann man es aber auch einzeln betrachten, ohne jedesmal den Stoff mit heranziehen. Man muß das Feld nur räumlich

abschließen, damit es nicht verschwinden kann. Das ist dann erfüllt, wenn sich das Feld in einem Hohlraum mit ideal reflektierenden Spiegelwänden befindet. In diesem Hohlraum kann ein sehr kleines Stäubchen angebracht werden, um das Gleichgewicht zu sichern. Das Stäubchen kann so klein sein, daß es keinen Einfluß auf den Gleichgewichtszustand des Feldes hat, sondern nur für dessen Erhaltung sorgt, indem es elektromagnetische Strahlung aller Richtungen absorbiert und wieder aussendet. Dabei ist die Temperatur von Feld und Stäubchen gleich. Man darf nicht denken, daß derartige Hohlräume mit einem Feld und einem Stäubchen im Inneren tatsächlich für physikalische Laboratorien oder für Unterrichtsdemonstrationen hergestellt würden. Das ist nur ein erdachtes Modell, mit dem man das elektromagnetische Feld im Gleichgewichtszustand (und auch im Nichtgleichgewichtszustand) theoretisch am bequemsten untersuchen kann. Wenn man die Eigenschaften eines Feldes im Gleichgewicht für ein konkretes Modell gefunden hat, ist es nicht schwer, sie auf reale Modelle zu übertragen. Dies ist damit vergleichbar, daß wir die allgemeinen Grundlagen der Thermodynamik unter Verwendung des Carnotschen Kreisprozesses ableiteten, der in keiner wirklichen Kraftmaschine jemals realisiert worden ist.

In die Wand des Hohlkörpers kann man eine Öffnung bohren, die nur so groß zu sein braucht, daß man gerade noch nach innen sehen kann. Der Zustand des Feldes wird dadurch nicht zerstört, und man wird erklären können, wie beispielsweise die Energiedichte des Feldes von seiner Temperatur abhängt. Auf diese Weise fand *Stefan*, daß die Energiedichte proportional der vierten Potenz der Temperatur ist. (*Stefan* verwendete keinen spiegelnden Hohlraum, sondern einfach einen Hohlraum mit einer kleinen Öffnung.) *Boltzmann* gelang es, das Stefansche Gesetz theoretisch abzuleiten. Diese Ableitung wollen wir wiedergeben. Zunächst müssen wir bedenken, daß die elektromagnetische Strahlung nicht nur über eine Energie, sondern auch über einen Impuls verfügt. Davon kann man sich überzeugen, wenn man den Strahler, das Feld und den Empfänger betrachtet. Aus den Maxwellschen Gleichungen folgt, daß eine laufende elektromagnetische Welle eine andere Relation von Impuls und Energie aufweist als ein Teilchen. Der Impuls der Welle ist nämlich ein Vektor, dessen Betrag gleich der Energie, geteilt

durch die Lichtgeschwindigkeit ist. Die Welle läuft in Impulsrichtung. Wir erinnern uns, daß der Impuls eines Teilchens gleich seiner Masse, multipliziert mit der Geschwindigkeit ist. Weshalb bezeichnen wir als Impuls einer Welle eine Größe, die nach einem ganz anderen Gesetz aufgebaut ist? Weil bei der Wechselwirkung von Welle und Teilchen die Summe zweier Vektoren konstant bleibt, wobei der auf das Teilchen bezogene Summand sein gewöhnlicher Impuls ist und der die Welle betreffende Summand ihre Energie, geteilt durch  $c$ . Natürlich muß man den Impuls – wie sonst üblich – als eine Vektorgröße definieren, für die ein Impulserhaltungssatz gilt. Das ist bei der genannten Definition des Wellenimpulses der Fall. Wenn die Welle von der spiegelnden Wand reflektiert wird, gibt sie ihren doppelten Impuls an die Wand ab, ähnlich einem reflektierten Teilchen. Hieraus ist ersichtlich, daß die Strahlung im spiegelnden Hohlraum auf dessen Wände einen Druck ausübt wie das Gas. Die Realität des Lichtdrucks wurde im Jahre 1900 von *P. N. Lebedew* in Experimenten nachgewiesen.

Wenn man die Beziehung zwischen Impuls und Energie kennt, kann man die Bernoullische Ableitung (vgl. Kap. 1) auf die Strahlung anwenden. Dabei zeigt es sich, daß das Produkt aus Druck und Volumen gleich  $\frac{1}{3}$  der im Hohlraum

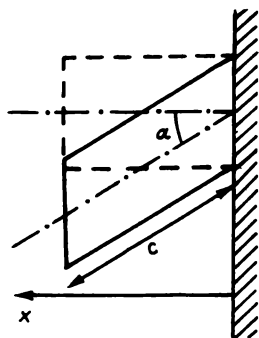


Abb. 23

eingeschlossenen Energie ist und nicht gleich  $\frac{2}{3}$  wie beim idealen Gas. Das soll bewiesen werden.

Wir errichten auf einem Quadratcentimeter Wandfläche einen schiefen Zylinder, der um einen bestimmten Winkel  $\alpha$  zur Normalen geneigt ist (Abb. 23). Wir betrachten nicht

die gesamte Strahlung in diesem Zylinder, sondern nur die sich in Richtung seiner Achse ausbreitende Strahlung. Ihre Energie soll gleich  $\varepsilon$  sein. Eine Hälfte der Strahlung geht zur Wand hin, die andere von ihr weg. Der Impuls der auf die Wand fallenden Hälfte ist nach dem bereits Gesagten gleich  $\frac{\varepsilon}{2c}$ .

Von welchem Zylinderteil aus gelangt die Strahlung in der Zeiteinheit an die Wand? Wenn sie sich mit der Geschwindigkeit  $c$  ausbreitet, so kommt die Strahlung aus einem Teil mit der Länge  $c$ . Das Volumen eines schiefen Zylinders ist gleich dem eines geraden (auf der Abb. 23 gestrichelt eingezeichnet) mit der Höhe  $c \cdot \cos \alpha$ . Das bedeutet, daß der gesamte Strahlungsimpuls, der in der Zeiteinheit auf die Wand fällt, pro 1 cm<sup>2</sup> Fläche gleich  $\left(\frac{\varepsilon}{2c}\right) c \cos \alpha$  ist. Bei der Reflexion wird das Doppelte der Projektion des Impulses auf die Normale übertragen:

$$\frac{\varepsilon}{2c} c \cos \alpha \cdot 2 \cos \alpha = \varepsilon \cos^2 \alpha.$$

Den Druck auf die Wand erhält man, wenn man diese Größe in allen möglichen Richtungen summiert.

Wir nehmen einen Vektor der Länge Eins und projizieren ihn auf drei Koordinatenachsen. Die Projektionen nennen wir  $n_x$ ,  $n_y$  und  $n_z$ . Nach dem *Satz des Pythagoras* gilt

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 1.$$

Wir bilden die Mittelwerte:

$$\langle n_x^2 \rangle + \langle n_y^2 \rangle + \langle n_z^2 \rangle = 1.$$

Da aber die Achsen senkrecht aufeinanderstehen, sind alle drei Mittelwerte gleich:

$$\langle n_x^2 \rangle = \langle n_y^2 \rangle = \langle n_z^2 \rangle = \langle \cos^2 \alpha \rangle.$$

Hieraus ergibt sich

$$\langle n_x^2 \rangle = \langle \cos^2 \alpha \rangle = \frac{1}{3}.$$

Die Größe  $\varepsilon$  bezog sich auf die Strahlung in der Volumeneinheit, die in einer bestimmten Richtung zur Wand läuft.

Folglich ist die Summe von  $\varepsilon$  in allen Richtungen die Energie in der Volumeneinheit oder das Verhältniß der gesamten Energie und des Volumens:  $\sum \varepsilon = \frac{E}{V}$ . Schließlich ergibt sich

$$p = \frac{1}{3} \sum \varepsilon = \frac{1}{3} \frac{E}{V}, \quad pV = \frac{1}{3} E,$$

was zu beweisen war.

Bei den Experimenten *Lebedews* wurde übrigens nicht der Druck einer Gleichgewichtsstrahlung, sondern eines gerichteten Lichtstrahls gemessen. Deshalb ergab sich der Koeffizient  $\frac{1}{3}$  nicht.

Bei der Ableitung wurde die Gleichgewichtswahrscheinlichkeit aller Richtungen vorausgesetzt. Die Bedingungen des Wärmegleichgewichts war offensichtlich nicht in Betracht gezogen worden. Mit ihr kann man die Temperaturabhängigkeit von  $E$  finden.

Wir stellen uns die Strahlung in einem Zylinder unter einem Kolben vor. Wir bewegen den Kolben so langsam, daß die Strahlungstemperatur unverändert bleibt. Das ist möglich, da sich die Strahlung im Wärmegleichgewicht mit den Wänden befindet, deren Temperaturen konstant bleiben. Dann haben wir eine Arbeit gegen den Druck der Strahlung geleistet und an die Wand eine bestimmte Menge Strahlungswärme abgegeben, um die Temperaturkonstanz zu sichern.

Entsprechend dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik muß man schreiben:

$$E_2 - E_1 = Q + A,$$

wobei  $Q$  die abgegebene Wärme und  $A$  die geleistete Arbeit ist. Für die auf die Strahlung ausgeübte Arbeit haben wir den Ausdruck

$$A = -p (V_2 - V_1).$$

Folglich ergibt sich

$$\frac{E_2 - E_1}{V_2 - V_1} = \frac{Q}{V_2 - V_1} - p.$$

Die linke Seite der Gleichung ist nichts anderes als die Änderung der Energie, die dem verdrängten Volumen bei einer gegebenen Temperatur, d.h. bei einem unveränderten Zu-

stand der Strahlung, entspricht. Folglich ist das die Energiedichte, die – wie oben bewiesen – gleich  $3p$  ist. Bringt man  $p$  auf die rechte Seite, erhält man

$$4p = \frac{Q}{V_2 - V_1}.$$

Da der Prozeß reversibel ablief, haben wir entsprechend dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik

$$Q = T (S_2 - S_1).$$

Wir werden jetzt zeigen, daß folgende Gleichung gilt:

$$\left( \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} \right)_{T=\text{const}} = \left( \frac{p_2 - p_1}{T_2 - T_1} \right)_{V=\text{const}}$$

Wenn man die Brüche in diesem Ausdruck über Kreuz multipliziert, erhält man links die bei einem infinitesimalen Kreisprozeß übertragene Wärme und rechts die bei diesem Zyklus geleistete Arbeit.

Um das zu beweisen, betrachten wir denselben Kreisprozeß in drei Diagrammen:  $(T, V)$ ,  $(T, S)$  und  $(p, V)$ . Bei  $(T, V)$  entspricht ihm ein Rechteck und bei  $(T, S)$  und  $(p, V)$  jeweils ein Parallelogramm. Bei dem  $(T, S)$ -Diagramm ist die eine Basis gegenüber der anderen längs der  $S$ -Achse verschoben und beim  $(p, V)$ -Diagramm längs der  $p$ -Achse. Das Rechteck hat sich in Parallelogramme verschoben und nicht auf andere Weise. Das ist eine Eigenschaft der infinitesimalen Zyklen. Die Fläche des Parallelogramms auf dem  $(S, T)$ -Diagramm ist gleich  $(S_2 - S_1) (T_2 - T_1)$  und das Parallelogramm auf  $(p, V)$  gleich  $(p_2 - p_1) (V_2 - V_1)$ . Das ist aber Wärme und Arbeit desselben Kreisprozesses, so daß beide gleich sind, was auch behauptet worden war. Folglich gilt

$$4p = T \frac{p_2 - p_1}{T_2 - T_1}$$

( $T$  ist der Mittelwert aus  $T_2$  und  $T_1$ ) oder

$$\frac{p_2 - p_1}{p} = \frac{4 (T_2 - T_1)}{T}.$$

Wie wir im Kapitel 7 sahen, kann man diese Infinitesimalbeziehung durch Logarithmen zur Basis  $e$  ersetzen:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = 4 \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Wenn wir aber jetzt von  $p_2$  zu  $p_3$  und von  $T_2$  zu  $T_3$ , von  $p_3$  zu  $p_4$  und von  $T_3$  zu  $T_4$  usw. übergehen und alle Gleichungen additiv zusammenziehen, fallen die Zwischendrucke und -temperaturen aus, und es bleiben nur die End- und Anfangswerte übrig, d. h., wir erhalten für eine beliebige Kolbenverschiebung

$$\ln \frac{p}{p_1} = 4 \ln \frac{T}{T_1} = \ln \left( \frac{T}{T_1} \right)^4$$

oder schließlich

$$\frac{p}{p_1} = \left( \frac{T}{T_1} \right)^4$$

Das ist gerade das von *Stefan* auf experimentellem Wege gefundene Gesetz. Heute hat es den Doppelnamen *Stefan-Boltzmannsches Gesetz*. Die Energiedichte ist gleich dem dreifachen Druck, folglich ist sie auch proportional der vierten Potenz der absoluten Temperatur.

Es ist schwierig, die Energiedichte und den Druck in einem glühenden Hohlraum zu messen. Wie wir gezeigt haben, verändert aber eine kleine Öffnung in dem Hohlraum dessen Zustand nicht. Aus der Öffnung wird in der Zeiteinheit eine Energiemenge austreten, die der Energiedichte proportional ist. Also ist dann das Emissionsvermögen der Öffnung der vierten Potenz der absoluten Temperatur proportional.

Jeder Strahl, der von außen durch die Öffnung in den Hohlraum fällt, wird von den Wänden mehrfach reflektiert, absorbiert und tritt nicht wieder aus. Deshalb hat diese Öffnung die etwas eigenartig anmutende Bezeichnung „*absolut schwarzer*“ Körper, auch wenn sie hell strahlt. Offensichtlich muß man unter absoluter Schwärze die Fähigkeit verstehen, die einfallende Strahlungsenergie zu 100% zu absorbieren. Wie wir sehen werden, hängt damit zusammen, daß gerade der Körper selbst strahlt. Auch die Gashüllen der Sonne absorbieren einfallende Energie gut, und in diesem Sinne ist die Sonne ein absolut schwarzer Körper! Ihre Strahlung

entspricht einer Temperatur von 5700 Grad. Weiter unten werden wir zeigen, wie der Schwärzegrad der Sonne geprüft wird.

Wir betrachten jetzt einen nichtschwarzen Körper. Diese Körper müssen zusätzlich durch das Maß ihrer Strahlungsabsorption charakterisiert werden, d.h. durch den Teil der Energie, der von dem Körper absorbiert wird, wenn eine Strahlung auf ihn fällt. Man spricht dabei von einer Korrekturgröße. Für den absolut schwarzen Körper ist sie gleich 1.

Wir bringen nun in einen Hohlraum mit einer Gleichgewichtsstrahlung einen schwarzen und einen nichtschwarzen Körper. Im Gleichgewichtszustand emittieren beide in demselben Maße, wie sie absorbieren. Von der Oberflächeneinheit des schwarzen Körpers soll in der Zeiteinheit die Energie  $J_0$  und von der des nichtschwarzen Körpers die Energie  $J$  abgegeben werden. Sie sollen die Strahlung so austauschen, daß alles, was der eine ausstrahlt, von dem anderen absorbiert wird. Dazu genügt es, zwei große Ebenen, eine schwarze und eine nichtschwarze, einander parallel gegenüberzustellen. Dann absorbiert der schwarze Körper auch  $J$  und der nichtschwarze  $J_0\gamma$ , wobei  $\gamma$  sein Absorptionsvermögen ist, das definitionsgemäß kleiner als Eins ist. Nach der Gleichgewichtsbedingung gilt  $J = J_0\gamma$  oder

$$\frac{J}{\gamma} = J_0,$$

d.h., das Verhältnis von Emissions- und Absorptionsvermögen eines Körpers ist eine universelle Temperaturfunktion, die gleich dem Emissionsvermögen des absolut schwarzen Körpers ist (*Kirchhoffsches Gesetz*). Da  $\gamma < 1$  ist, gilt auch  $J_0 > J$ , d.h., der schwarze Körper emittiert am meisten.

Das ist am Beispiel der Flamme gut zu sehen. Eine durchlässige Gasflamme strahlt schwach, aber eine Kerzenflamme, die glühende Kohlenstoffteilchen enthält, ist undurchsichtig und strahlt stärker.

Das Kirchhoffsche Gesetz gilt nicht nur für die Strahlung insgesamt, sondern auch für einzelne Frequenzen. Das wird mit der gleichen Überlegung wie oben bewiesen. Das glühende Gas strahlt nicht das vollständige Spektrum aus, sondern nur einige charakteristische Frequenzen. Das Spektrum

skop zeigt einzelne helle Linien. Nach dem Kirchhoffschen Gesetz müssen diese Frequenzen auch stark absorbiert werden. Wenn man durch das glühende Gas eine helle Strahlung mit einem kontinuierlichen Spektrum (beispielsweise von einem schwarzen Körper) hindurchschickt, so erscheinen auf dem hellen Strahlungsuntergrund des schwarzen Körpers dunklere „schwarze“ Linien an den Stellen der sonst hellen Linien. Das Gas läßt die Strahlung der Frequenzen nicht durch, die es in hohem Maße selbst ausstrahlt. Die Helligkeit der Linien verändert sich nicht, jedoch geht zwischen den Linien eine intensivere schwarze Strahlung frei hindurch.

Deshalb enthält das Spektrum der Sonne dunkle Absorptionslinien. Das Licht der helleren, undurchlässigen inneren Bereiche geht durch weniger helle, aber durchlässige Schichten hindurch. Das Spektrum von Gasnebeln enthält helle Linien, aber keine dunklen wie bei der Sonne und den Sternen. Beim Vergleich des Spektrums der Sonne mit dem irdischer Strahlungsquellen erkannte *Kirchhoff* erstmalig, aus welchen Elementen die Sonne besteht. Diese Entdeckung ist für die Astronomie und das gesamte Weltbild von außerordentlicher Bedeutung. Nach der relativen Helligkeit der Linien und des Untergrundes bestimmt man den Charakter entfernter Objekte, die mit einem Teleskop nicht in einzelne Sterne aufgelöst werden können. So erkannte man, daß außerordentlich entfernte Galaxien genau wie unsere Galaxis aus Sternen bestehen, und erhielt eine Vorstellung von der tatsächlichen Größe des sichtbaren Weltalls (möglicherweise auch des gesamten Weltalls, wenn die sogenannten geschlossenen kosmologischen Modelle zutreffen).

Wenn man berücksichtigt, daß die Sterne aus den gleichen chemischen Elementen bestehen wie auch die Erde, kann man behaupten, daß die Quelle der Energie der Sterne in thermonuklearen Reaktionen zu suchen ist: Etwas anderes kommt als so mächtige Energiequelle nicht in Frage. Wie im letzten Kapitel gezeigt wurde, gehen thermonukleare Reaktionen unter der Bedingung eines thermischen Gleichgewichts zwischen Kernen und Elektronen vor sich. Aber zweifellos muß sich im Innern der Sterne auch die elektromagnetische Strahlung im Gleichgewicht mit den Kernen und Elektronen befinden. Dies ist ein äußerst wichtiger Umstand, was hier begründet werden soll. Die Energie der Sub-

stanz wächst, grob gesagt, proportional zur Temperatur, die Energie der Gleichgewichtsstrahlung aber, wie wir gesehen haben, proportional der vierten Potenz der Temperatur. Deshalb ist bei sehr hohen Temperaturen der Hauptteil der Energie immer der Strahlung und nicht der Substanz zuzuordnen. Die Wärme, die bei der Kernreaktion frei wird, kommt nicht der Erwärmung der Kerne und Elektronen zugute, sondern der Strahlung. Ihre Temperatur wächst wie die vierte Wurzel der Energie, und ebenso wächst auch die Temperatur der Substanz, die sich im Gleichgewicht mit der Strahlung befindet. Aber die Temperatur geht in die Formel für die Geschwindigkeit der thermonuklearen Reaktion mit der Potenz  $\frac{1}{3}$  ein, d.h., die Energie geht ein mit der Potenz  $\frac{1}{4} \cdot \frac{1}{3} = \frac{1}{12}$  (s. Kap. 11). Wegen dieser geringen Abhängigkeiten können die Zustände im Inneren der Sterne genügend genau abgeschätzt werden.

Im Innern der Sterne ist die Substanz mit hohem Druck komprimiert, und in diesem Zustand existiert sie Milliarden Jahre. Deshalb gehen notwendigerweise früher oder später thermonukleare Reaktionen vor sich. Auf der Erde ist es jedoch äußerst schwierig, genügend hohe Temperaturen zu erhalten: In erster Linie wird die Energie von der Strahlung aufgenommen.

In modernen Plasmaapparaturen ist die Dichte der Substanz millionenmal geringer als die atmosphärische Dichte. Dieses Plasma ist außerdem bei hoher Temperatur durchsichtig, so daß die Strahlung nicht zu einem Gleichgewicht mit der Substanz gelangt. Unter diesen Bedingungen geht alles verloren, was nach außen dringt. Dabei zeigt es sich, daß bei Temperaturen über vierzig Millionen Grad die thermonukleare Reaktion im Deuterium schon genügend Energie für die stationäre Erwärmung des Gases aufbringen kann. Es ist zu hoffen, daß mit der Zeit diese Bedingungen im Plasma erreicht werden.

### 13. Die Statistik der Strahlung

Der geschlossene Hohlraum ohne Spiegel. Die Quadratur des Kreises und die Kubatur der Kugel. Die Bekanntschaft mit der mathematischen Physik. Das Rayleigh-Jeanssche Gesetz und die mit ihm verbundenen Schwierigkeiten. Die Plancksche Hypothese. Von der Anpassung zur Entdeckung. Das Wiensche Gesetz. Weshalb ist die Sonne schwarz? Ein Blick zum Anfang der Welt. Etwas über den Laser. Warum sind die Molekülschwingungen nicht immer in der Wärmekapazität bemerkbar? Der Mößbauer-Effekt. Das Wägen eines Quants.

Die statistische Betrachtungsweise ist für gewöhnlich wesentlich detaillierter als die thermodynamische. Wenn man in der Thermodynamik mit Größen wie z.B. Gesamtenergie operiert, so interessiert in der Statistik ihre Verteilung auf die einzelnen Atome. Die Teilung in Thermodynamik und Statistik ist weniger durch fachwissenschaftliche als durch methodische Überlegungen zustande gekommen.

Im vorigen Kapitel wurde die Gesamtenergie der Gleichgewichtsstrahlung gefunden. Jetzt werden wir untersuchen, wie sie auf die einzelnen Schwingungsfrequenzen verteilt ist.

Dabei ist es besonders nützlich, einen Kasten mit Spiegelwänden zu betrachten. Die Bedingung der Reflexion von Wellen ist dann erfüllt, wenn die in Richtung der Wand liegende Komponente der elektrischen Feldstärke der Welle gleich Null ist. Wie die Gleichungen der Elektrodynamik zeigen, durchdringt dann das Feld die Wände des Kastens nicht. Ähnlich wird der Schall an einem festen Hindernis reflektiert: Auf seiner Oberfläche ist die örtliche Verschiebung der Luftteilchen gleich Null.

Anstatt einen fiktiven abgeschlossenen Hohlraum als Hilfsmittel für die Betrachtungen zu verwenden, wird eine noch künstlichere Konstruktion betrachtet. Der ganze Raum wird mit physikalisch gleichen Hohlräumen ausgefüllt, aber nur *einer* von ihnen wird untersucht. Die Gleichheit der Hohlräume bedeutet, daß an entsprechenden Punkten das Feld den gleichen Wert und die gleiche Richtung hat. Gleichzeitig vereinfachen sich die Überlegungen: Die Vor-

aussetzung, daß die Felder von Hohlraum zu Hohlraum periodisch sind, gestattet es, die Bedingungen der Reflexion an den Wänden außer Betracht zu lassen. Mathematisch sind beide Methoden – die Betrachtung *eines* Hohlraumes mit idealer Reflexion an den Wänden oder die Betrachtung vieler, periodisch sich wiederholender Hohlräume – nahezu äquivalent. Natürlich ist das insgesamt nur eine Hilfsannahme, die aber sehr praktisch für die weiteren Überlegungen ist.

Die drei Kanten des Hohlkörpers sollen gleich  $a$  sein. Dann muß bei einer Verschiebung parallel zu den Kanten um die Länge  $a$  im Raum das Feld nach jeder Seite hin

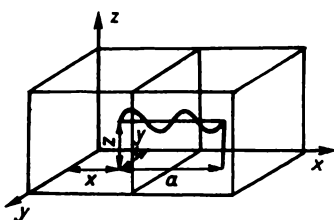
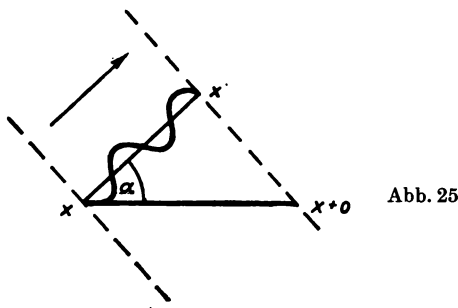


Abb. 24

wieder den gleichen Wert annehmen. Das kann man folgendermaßen erreichen: Nehmen wir eine Strecke, die parallel zu einer der Kanten verläuft. Das eine Ende der Strecke liege in einem beliebigen Punkt eines Hohlkörpers mit den Koordinaten  $x, y, z$  und das andere Ende am entsprechenden Punkt eines anderen Hohlkörpers mit den Koordinaten  $x + a, y, z$  (Abb. 24). Auf dieser Strecke betrachten wir die Wellenlänge  $\lambda$  einer beliebigen Strahlung. Die Strecke  $a$  soll ein ganzzahliges Vielfaches von  $\lambda$  sein, wenn sich die Welle entlang der Strecke ausbreitet. Da die Strecke parallel zu einer Kante des Körpers verläuft, breitet sich die Welle auch längs der Kante aus, und so ist die angenommene Bedingung der Periodizität automatisch erfüllt: Für die gegebene Welle ist das Feld an beiden Enden der Strecke gleich. Im allgemeinen breitet sich die Welle nicht entlang einer kantenparallelen Strecke, sondern in einem Winkel zu dieser aus.

Um die Abbildung hierzu nicht zu überladen, haben wir nur die Strecke selbst dargestellt und die angenommenen Körperkanten weggelassen (Abb. 25). Der Pfeil zeigt die Ausbreitungsrichtung der Welle, die gestrichelten Linien

stellen zwei Wellenfronten dar. Entlang der Ausbreitungsrichtung ist zwischen den Wellenfronten eine *ganze* Zahl von Wellenlängen untergebracht. Andernfalls würde bei den Punkten  $x$  und  $x + a$  das Feld nicht den gleichen Wert annehmen. Folglich ist die Strecke  $xx'$  gleich  $n\lambda$ , wobei  $n$  eine ganze Zahl ist und  $\lambda$  die Wellenlänge bezeichnet. In Abbildung 25 ist zu sehen, daß  $n\lambda = a \cos \alpha$  gilt. Der Abschnitt  $a$



bezeichnet die Verschiebung auf einer der Achsen, aber die Verschiebung auf allen drei Achsen muß berechnet werden, und wir erhalten

$$n_1 \lambda = a \cos \alpha_1,$$

$$n_2 \lambda = a \cos \alpha_2,$$

$$n_3 \lambda = a \cos \alpha_3,$$

wobei  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  die Winkel zwischen den Ausbreitungsrichtungen der Welle und den Koordinatenachsen sind und alle drei Zahlen  $n_1, n_2, n_3$  ganze Zahlen sind.

Wenn man diese drei Zahlen vorgibt, so erhält man sowohl die Ausbreitungsrichtung der Welle als auch die Wellenlänge  $\lambda$ . Tatsächlich erhält man durch Quadrieren und Zusammenfassen der drei Gleichungen folgendes:

$$\lambda^2 (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) = a^2 (\cos^2 \alpha_1 + \cos^2 \alpha_2 + \cos^2 \alpha_3) = a^2$$

(weil die Summe der Quadrate der drei Kosinus gleich 1 ist, vgl. Kap. 12), woraus man die Gleichung erhält:

$$\lambda = a (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)^{-1/2}.$$

Die drei ganzen Zahlen  $n_1$ ,  $n_2$  und  $n_3$  kann man auf die Achsen eines Koordinatensystems auftragen. Das ist bereits kein Hilfskörper in einem realen Raum mehr, sondern ein völlig erfundener Raum, dessen Punkte nur ganzzahlige Koordinaten haben. Solch ein Raum gleicht einem Kristallgitter oder dem Gerippe eines Gebäudes mit gleichen Zimmern. Eine zweidimensionale Darstellung hierzu zeigt Abbildung 26. Wenn man verabredet, die Zelle durch ihre linke

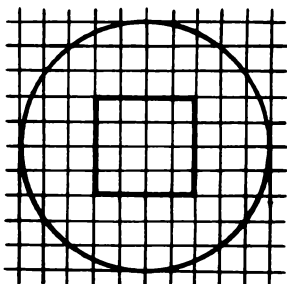


Abb. 26

untere Ecke zu charakterisieren, entspricht eine bestimmte Zelle auf der Abbildung 26 zwei ganzen Zahlen, d.h., sie charakterisieren im zweidimensionalen Fall vollständig die Wellenlänge und die Ausbreitungsrichtung der Welle. Ein dreidimensionales Gitter würde die Welle im Raum charakterisieren. (Bei genauerer Betrachtung müßte noch die Richtung des elektrischen Vektors der Welle angezeigt werden, aber wir wollen diese Frage beiseite lassen.)

In dem durch dickere Linien hervorgehobenen Quadrat befinden sich 16 Zellen, d.h., es enthält 16 Vektoren der Wellenausbreitung. Aber wie viele sind im Kreis enthalten? Er verläuft doch „lebendig“, d.h., er teilt die Zellen, so daß es scheint, als hätte der erdachte ganzzahlige Raum keinen Sinn. Jedoch weiß jeder, daß man mit dem Kreuzstich beliebig komplizierte Figuren darstellen kann, wenn die Kreuze oder Zellen genügend klein sind. Je größer der Kreis ist, um so weniger fallen die zerteilten Zellen gegenüber den ganzen ins Gewicht. Im Grenzfall ist die Rolle der zerteilten Zellen genügend klein, und man kann behaupten, daß die Zahl der

Zellen im Kreis gleich  $\pi n^2$  ist, wobei  $n$  der ganzzahlige Kreisradius ist. In Abbildung 26 befinden sich zum Beispiel  $\pi \cdot 25 \approx 78$  Zellen. Wenn man außer den ganzen Zellen die Zellen abzählt, von denen sich mehr als die Hälfte im Kreis befindet, sieht man, daß sich „tatsächlich“ 80 Zellen im Kreis befinden, d.h., die Berechnung (die „Quadratur des Kreises“) war nicht schlecht. Bei der Kugel erhalten wir in gleicher Weise  $\frac{4}{3}\pi n^3$  Zellen oder, wenn man  $n = a/\lambda$  annimmt,  $\frac{4}{3}\pi \frac{a^3}{\lambda^3}$  Zellen.

Im weiteren ist es angebracht, die Schwingungsfrequenz  $\nu$  anstelle der Wellenlänge  $\lambda$  zu verwenden. Man kann sie leicht miteinander verknüpfen. Wenn die Wellengeschwindigkeit  $c$  ist, so führt die Welle auf einem Weg vom Betrag  $c$  insgesamt  $\frac{c}{\lambda}$  Schwingungen aus. Da aber  $c$  dem Weg pro Zeiteinheit entspricht, beträgt die Schwingungszahl in der Zeiteinheit oder die Frequenz  $\nu = \frac{c}{\lambda}$  oder  $\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$ . Also liegt die Zahl der Schwingungen mit einer Frequenz kleiner  $\nu$  innerhalb einer Kugel mit dem Volumen  $\frac{4}{3}\pi a^3 \frac{\nu^3}{c^3}$ . Jetzt kann man für  $a^3$  das Hohlkörpervolumen  $V$  einsetzen und ab sofort die fiktiven Hohlkörper völlig vergessen. Man kommt aber nicht ganz ohne sie aus bei der Ableitung der uns interessierenden Formel für die Zahl der Schwingungen.

Oft ist man nicht an der Gesamtzahl der Schwingungen bis zu einer gegebenen Frequenz interessiert, sondern an der Zahl der Schwingungen pro Frequenzeinheit. Es ist klar, daß dabei nicht das ganze Volumen der Kugel mit dem Radius  $\nu$ , sondern nur der Teil berechnet werden muß, der zwischen zwei konzentrischen Kugeln mit einem Abstand gleich der Frequenzeinheit liegt. Da die Kugeloberfläche  $4\pi\nu^2$  und die Dicke der Schicht 1 beträgt, ist das gesuchte Volumen gerade gleich  $\frac{4\pi V}{c^3} \nu^2$ . Wenn man in Betracht zieht, daß die Schwingungen eines elektromagnetischen Feldes in zwei beliebigen Richtungen in der Ebene senkrecht zur Ausbreitungsrichtung verlaufen können, so muß die erhaltene Zahl schließlich noch verdoppelt werden.

Wir mußten diese ganze lange (wenn auch anschauliche) mathematische Erörterung anstellen, da sie für alles Weitere sowohl in diesem als auch im folgenden Kapitel wichtig ist.

Die Strahlung soll sich jetzt im thermodynamischen Gleichgewicht mit der Substanz befinden. Im Kapitel 3 wurde gezeigt, daß in diesem Zustand jede Schwingung die mittlere Energie  $\Theta$  hat. Bei der Berechnung ist es völlig gleichgültig, ob die Substanz oder das Feld schwingt. Die mittlere Energie pro Frequenzeinheit ergibt sich hieraus zu

$$\frac{8\pi V}{c^3} \nu^2 \Theta$$

(*Rayleigh-Jeanssches Gesetz*).

Die Schwingungsfrequenz ist nach oben nicht begrenzt. Folglich sind auch sehr hohe Frequenzen vorhanden, denen eine sehr große Energie entspricht. Das Resultat ist, wie man sieht, absurd, da die Gleichgewichtsenergie des Feldes in Wirklichkeit endlich und proportional der vierten Potenz der Temperatur ist.

Mit der Lösung dieses Paradoxons begann die Quantentheorie. *Planck* machte im Jahre 1900 die Annahme, daß die mittlere Energie einer Schwingung nicht unbedingt  $\Theta$  sein muß. Es war nötig, anzunehmen, daß sehr hochfrequente Schwingungen sehr kleine mittlere Energien haben. Dann wird ihr Beitrag zur Gesamtenergie mit wachsender Frequenz abnehmen, und die Summe über alle Frequenzen bzw. die Gesamtenergie wird endlich bleiben. Das trifft beispielsweise in dem Fall zu, wo sich die tatsächliche Energie nicht in einer kontinuierlichen Folge von 0 bis  $\infty$  verändert, sondern nur Werte durchläuft, die Vielfache ein und derselben Größe  $h\nu$  sind:

$$0, h\nu, 2h\nu, 3h\nu, \dots$$

(Die Plancksche Konstante  $h$  wurde bereits im Kap. 11 eingeführt.) Mit Hilfe dieser Reihe von Energiewerten muß man die mittlere Energie bei der Temperatur  $\Theta$  bestimmen. Woher kommt aber eigentlich die ganzzahlige Energiereihe? Zu *Plancks* Zeiten war das lediglich eine Annahme. Er kam auf einem etwas anderen Weg zu seiner Hypothese, was hier

unwichtig ist. Heute ist bekannt, daß die Ganzzahligkeit der Energie mit dem Gesetz der harmonischen Schwingungen des elektromagnetischen Feldes zusammenhängt, d.h. mit demselben Gesetz, das auch bei der Bewegung eines Pendels bei kleiner Winkelauslenkung gilt. Dieses Gesetz ergibt sich aus der modernen Quantenmechanik mit ihren spezifischen Bewegungsgesetzen. *Planck* nahm einfach an, daß die Schwingungsenergie ein ganzzahliges Vielfaches der Größe  $h\nu$  ist, und erhielt hieraus eine Formel, die ausgezeichnet mit dem Experiment übereinstimmt. Damit war seine Hypothese bewiesen, und die Quantentheorie begann sich zu entwickeln.

Entsprechend der Boltzmann-Verteilung ist die Wahrscheinlichkeit einer Energie  $k \cdot h\nu$  ( $k$  ist hier eine ganze Zahl)

$$q_k = A e^{-k \frac{h\nu}{\theta}}.$$

Die Konstante  $A$  muß aus der Bedingung gefunden werden, daß die Summe aller Wahrscheinlichkeiten gleich 1 ist:

$$\sum_{k=0}^{\infty} q_k = A \sum_{k=0}^{\infty} e^{-k \frac{h\nu}{\theta}} = A \sum_{k=0}^{\infty} \left( e^{-h\nu/\theta} \right)^k = 1.$$

Hierbei kommt die Summe einer unendlichen geometrischen Reihe mit dem Quotienten  $e^{-\frac{h\nu}{\theta}}$  vor. Diese Summe ist gleich  $1/(1 - e^{-\frac{h\nu}{\theta}})$ . Deshalb ergibt sich

$$\frac{A}{1 - e^{-h\nu/\theta}} = 1, \quad A = 1 - e^{-h\nu/\theta}.$$

Um die mittlere Energie zu finden, muß der Wert der  $k$ -ten Energie  $k \cdot h\nu$  mit  $q_k$  multipliziert und über alle  $k$  summiert werden. Wir nennen diesen Mittelwert  $\varepsilon_\nu$ . Dann erhalten wir folgenden Ausdruck:

$$\varepsilon_\nu = (1 - e^{-h\nu/\theta}) \sum_{k=0}^{\infty} k h\nu e^{-k \frac{h\nu}{\theta}}.$$

Die erhaltene Summe ist ein wenig komplizierter als eine geometrische Reihe, läßt sich aber auch leicht ausrechnen<sup>1)</sup>):

$$\epsilon_{\nu} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/\Theta} - 1}.$$

Nach der Multiplikation mit der Zahl der Schwingungen pro Frequenzeinheit erhalten wir die bekannte Plancksche Formel für die mittlere Energie des Feldes pro Frequenzintervall:

$$E_{\nu} = \frac{8\pi V h \nu^3}{c^3 (e^{h\nu/\Theta} - 1)}.$$

Wenn man  $V = 1$  setzt, steht auf der linken Seite die Energie, die in der Volumeneinheit enthalten ist, d. h. die Energiedichte.

<sup>1)</sup> Es sei

$$S_1 = A \sum_{k=0}^{\infty} k b^k.$$

Wir fügen hier die Summe der geometrischen Reihe

$$S_0 = A \sum_{k=0}^{\infty} b^k = 1.$$

hinzu und erhalten

$$S_1 + S_0 = A \sum_{k=0}^{\infty} (k+1) b^k.$$

Wenn wir diese Gleichung mit  $b$  multiplizieren, erhalten wir

$$b(S_1 + S_0) = A \sum_{k=0}^{\infty} (k+1) b^{k+1}.$$

Rechts steht wieder die gleiche Summe  $S_1$ , was sofort zu sehen ist, wenn man die Glieder einzeln aufschreibt und betrachtet. Daher gilt

$$b(S_0 + S_1) = S_1, \quad S_1(1 - b) = bS_0, \\ S_1 = \frac{S_0}{\frac{1}{b} - 1} = \frac{1}{\frac{1}{b} - 1}.$$

Wenn man  $b$  mit  $e^{-h\nu/\Theta}$  gleichsetzt, kann man damit die Summe für  $\epsilon_{\nu}$  ausrechnen.

Es zeigt sich, daß sich bei kleinen Frequenzen das uns schon bekannte Rayleigh-Jeanssche Gesetz ergibt. Wenn nämlich die Frequenz oder das Verhältnis  $h\nu/\Theta$  klein ist, kann  $e^{h\nu/\Theta}$  näherungsweise durch  $1 + \left(\frac{h\nu}{\Theta}\right)$  (vgl. Kap. 7) und  $e^{h\nu/\Theta} - 1$  durch  $\frac{h\nu}{\Theta}$  ersetzt werden. Setzt man dies in die Plancksche Formel ein, erhält man das Gesuchte. Formal könnte man nicht  $\nu$ , sondern auch  $h$  gegen Null gehen lassen. Wenn  $e^{h\nu/\Theta}$  wesentlich größer als 1 ist, kann man die Eins im Zähler der Planckschen Formel vernachlässigen. Dann wird ein Ausdruck für  $E_\nu$  erhalten, der bereits vor *Planck* vorgeschlagen worden war. (Die hier eingehende Konstante  $h$  hatte damals keine direkte physikalische Bedeutung.) Aber dieser Ausdruck geht bei kleinen Frequenzen nicht in die Rayleigh-Jeanssche Formel über. Als Ergebnis der Interpolation von hohen und niedrigen Frequenzen fand *Planck* seine Formel. Danach bemerkte er, daß der neue Ausdruck mit Hilfe der Hypothese von der Energiequantelung abgeleitet werden konnte, und dadurch gab er der Konstanten  $h$  eine Bedeutung. Ein wichtiger Gedanke entstand aus einer Hypothese, was nicht oft vorkommt.

Bei sehr großen Frequenzen wächst  $e^{h\nu/\Theta}$  schnell an, wesentlich schneller als  $\nu^3$  im Zähler, so daß die Energie der entsprechenden Strahlung gegen Null geht. Auf diese Weise wird die Grundschwierigkeit des Rayleigh-Jeansschen Gesetzes beseitigt.

Es versteht sich, daß die Ganzzahligkeit der Energiewerte von Schwingungen in keiner Weise in den Rahmen der Newtonschen Mechanik paßt. Deshalb entwickelte sich aus der auf den ersten Blick merkwürdigen Hypothese *Plancks* in der Folge die neue Quantenmechanik.

Betrachten wir jetzt einige Folgerungen aus der Planckschen Formel. Wir schreiben sie in folgender Form:

$$E_\nu = \frac{8\pi V \Theta^3}{h^2 c^3} \left[ \frac{(h\nu/\Theta^3)}{e^{h\nu/\Theta} - 1} \right].$$

Die Größe in den eckigen Klammern hängt nur von dem Verhältnis  $h\nu/\Theta$  ab. Wir bezeichnen dieses dimensionslose Verhältnis mit dem Buchstaben  $x$ . Die Energie  $\varepsilon_\nu$  ist also einer

Funktion von  $x$  proportional, die in Abbildung 27 graphisch dargestellt ist. Bei kleinen  $x$ -Werten ist der Nenner, wie wir gesehen haben, zu  $x$  proportional, so daß die Funktion insgesamt wie  $x^2$  verläuft. (Dies entspricht dem Rayleigh-Jeansschen Gesetz.) Bei großen  $x$  überwiegt  $e^x$ . Bei  $x = 10$

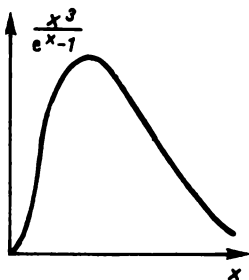


Abb. 27

erhalten wir z. B.  $x^3 = 1000$ ,  $e^x \approx 20000$  usw. Hieraus wird klar, daß die Funktion bei einem bestimmten  $x$ -Wert ein Maximum hat. Die Berechnung zeigt, daß es bei  $x = 2,93$  liegt. Die entsprechende Frequenz nennen wir  $\nu_m$ . Wir erhalten

$$\frac{h\nu_m}{\Theta} = 2,93 \text{ oder}$$

$$\nu_m = \frac{2,93 \Theta}{h}.$$

Die Frequenz, bei der das Maximum der Energie im Spektrum der Gleichgewichtsstrahlung auftritt, ist proportional der absoluten Temperatur (*Wiensches Gesetz*).

Zum Beispiel gilt bei Zimmertemperatur  $\nu_m = 2 \cdot 10^{13}$  Hz, was einer Wellenlänge von  $1,5 \cdot 10^{-3}$  cm entspricht. Diese Strahlung gehört zum infraroten Bereich des Spektrums und ist für das Auge nicht sichtbar. Eine von einem auf 200 bis 400 °C oder 500 bis 700 K erhitzten Körper ausgehende Strahlung befindet sich auch noch im infraroten Bereich, d. h., sie ist auch nicht für das Auge sichtbar, ist aber als Wärme wahrnehmbar. Deshalb wird infrarote Strahlung oft als Wärme bezeichnet. Bei der Temperatur der Sonnenoberfläche (5700 K) entsteht das Strahlungsmaximum im sichtbaren Licht. Das Wort „sichtbar“ bedeutet, daß bei den entsprechenden Frequenzen das Maximum der Emp-

findlichkeit des menschlichen Auges liegt. Die saubere Atmosphäre ist für diese Frequenzen durchlässig. (Das senkrecht durch die Atmosphäre strahlende Sonnenlicht wird in ihr nur auf die Hälfte geschwächt.) Sehr niedrige infrarote und sehr hohe ultraviolette Frequenzen werden in der Luft sehr stark absorbiert. Sie werden von Lebewesen aufgenommen, die, durch ihre Lebensweise bedingt, nicht weit zu sehen brauchen.

Bei einer Temperatur von  $10^6$  bis  $10^7$  Grad verlagert sich das Maximum der Strahlung in den Bereich der weichen Röntgenstrahlen usw.

Auf Abbildung 28 sind die Planckschen Kurven abhängig von der Frequenz, aber nicht von der Hilfsgröße  $x$  dargestellt. Man sieht, daß die Maxima aller Kurven auf der Geraden  $\nu = 2,93 \frac{\theta}{h}$  liegen. Bei jeder Frequenz liegt die der höheren Temperatur entsprechende Kurve höher. Ein Körper mit einer Temperatur von  $10^6$  Grad strahlt auch im sichtbaren Bereich des Spektrums heller als die Sonne.

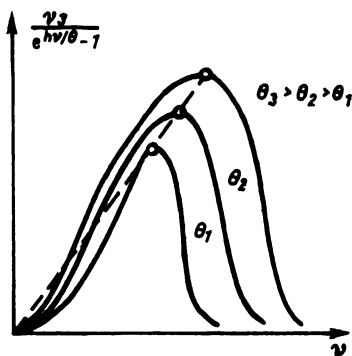


Abb. 28

Die Energieverteilung im Spektrum eines glühenden, strahlenden Körpers kann als Kriterium seiner „Schwärze“ benutzt werden. Zum Beispiel stimmt das kontinuierliche Sonnenspektrum sehr gut mit der Planckschen Kurve überein, wenn man einzelne dunklere Linien außer Betracht läßt, die in dem Spektrum durch die äußeren absorbierenden Schichten der Sonne unterdrückt werden. Deshalb kann man annehmen, daß die strahlende Schicht der Sonne absolut schwarz ist.

Unlängst wurde eine intergalaktische Strahlung entdeckt, die einer Temperatur von 3 K entspricht. Ihre Verteilung in dem Bereich des Spektrums, in dem es keine Absorption durch staubartige Materie gibt, stimmt mit der Formel von *Planck* überein. Folglich ist diese Strahlung eine Wärmestrahlung. Der Charakter der Strahlung entspricht den modernen kosmologischen Ansichten über das sich ausdehnende Weltall (vgl. Kap. 7). Diese Strahlung wurde ausgesandt, als das Weltall fest und glühend war. Zu diesem Zeitpunkt hatte die Strahlung natürlich auch eine sehr hohe Temperatur, erkaltete aber dann infolge der adiabatischen Ausdehnung. Aber die Strahlung ist dieselbe, und wir sehen in ihr sozusagen ein frühes Entwicklungsstadium des Weltalls. Es gibt ein anschauliches Bild für einen so frühen Zeitpunkt. Nehmen wir einmal an, wir stünden auf einem hundertstöckigen Wolkenkratzer, und der Anfangsmoment der Expansion befände sich auf der Erdoberfläche. Dann lägen die entferntesten kosmischen Objekte irgendwo zwischen dem 40. und dem 60. Stockwerk und die 3-K-Strahlung zeigt die Welt in einer Entfernung von 1 cm von der Erde, d.h. vom Ursprung. Die Entdeckung der 3-K-Strahlung ist ein neuer Triumph der Friedmannschen Kosmologie, nachdem *Hubble* am Ende der 20er Jahre die Flucht entfernter Galaxien im Raum entdeckte, die auch von *Friedmann* vorausgesagt worden war.

Wir haben hier nur sehr wenige Anwendungen der Planckschen Formel angeführt. So nützlich sie auch sind, wichtiger ist der gesamte Wandel der physikalischen Betrachtungsweise, zu dem die Quantenvorstellung geführt hat.

Nach *Planck* war es *Einstein*, der im Jahre 1905 einen entscheidenden Beitrag zur Entwicklung der Quantentheorie leistete. Er schlug vor, dem Quant die Eigenschaften eines Teilchens mit der Energie  $h\nu$  und dem Impuls  $h\nu/c$  zuzuordnen. Eine solche Beziehung von Impuls und Energie gibt es auch bei der elektromagnetischen Welle (vgl. Kap. 12). In der Folge beobachtete *Compton* das Zusammenprallen einzelner Quanten mit Elektronen und bewies unmittelbar, daß dabei die Sätze von der Erhaltung der Energie und des Impulses gelten, ebenso wie beim Zusammenprall von Billardkugeln. Aber die Beziehung zwischen Impuls und Energie ist bei den Quanten so, wie sie *Einstein* voraussagte und nicht wie bei Kugeln oder bei Elektronen.

Ausgehend von der Vorstellung, daß die Lichtquanten Teilchen darstellen, kann man auf völlig neue Art zur Planckschen Formel kommen. Wir wollen die Strahlung mit der Frequenz  $\nu$  im Wärmegleichgewicht mit den Atomen betrachten. Die mittlere Atomzahl mit der Energie  $E$  nennen wir  $q(E)$ . Im Wärmegleichgewicht ist  $q(E)$  durch die Boltzmannsche Formel gegeben. Die mittlere Quantenzahl wird nach der Formel von *Planck* bestimmt:

$$\langle k \rangle = \frac{1}{e^{h\nu/\Theta} - 1},$$

da  $E_\nu = h\nu \langle k \rangle$  und, wie bereits gezeigt,  $E_\nu = h\nu \left( e^{\frac{h\nu}{\Theta}} - 1 \right)^{-1}$  gilt. Wenn man die Wahrscheinlichkeit eines elementaren Absorptionsaktes pro Sekunde mit  $W$  bezeichnet, so wird die Absorptionsrate durch das Produkt

$$W \cdot q(E) \langle k \rangle$$

bestimmt. Die Wahrscheinlichkeit eines elementaren Emissionsaktes ist auch gleich  $W$  infolge der Symmetrie der beiden physikalischen Gesetze für direkte und umgekehrte Prozesse. Mit  $E'$  bezeichnen wir die Energie eines Atoms, das ein Quant mit der Frequenz  $\nu$  emittiert. Nach dem Satz von der Erhaltung der Energie gilt  $E' = E + h\nu$ . Im Zustand des Wärmegleichgewichts muß die Zahl der Emissionsakte und die der Absorptionsakte pro Zeiteinheit gleich sein. Das darf nicht verwechselt werden mit der Gleichheit von  $W$  beim direkten und umgekehrten Prozeß, wobei ein Grundgesetz der Natur erfüllt wird; hier sprechen wir nicht von einem *Gesetz*, sondern von der *Bedingung*, daß ein bestimmter Zustand, in unserem Fall das Gleichgewicht, erreicht werden kann. Die Zahl der Emissionsakte ist proportional  $W$ , der Zahl der Atome mit der Energie  $E'$  und einer noch unbekannten Funktion von  $\langle k \rangle$ , nämlich  $f(\langle k \rangle)$ . Wir bestimmen sie aus der Bedingung für das Gleichgewicht:

$$Wq(E') f(\langle k \rangle) = Wq(E) \langle k \rangle.$$

Nach der Boltzmann-Verteilung gilt

$$q(E) = Ae^{-E/\Theta}, \quad q(E') = Ae^{-E'/\Theta},$$

woraus sich für das Verhältnis beider Beziehungen entsprechend dem Satz von der Erhaltung der Energie

$$e^{(E'-E)\theta} = e^{h\nu/\theta}$$

ergibt. Folglich ist

$$f(\langle k \rangle) = e^{h\nu/\theta} \langle k \rangle = \frac{e^{h\nu/\theta}}{e^{h\nu/\theta} - 1} = \langle k \rangle + 1.$$

Die Wahrscheinlichkeit der Emission eines Quants ist proportional der Summe aus der Zahl der bereits vorhandenen gleichartigen Quanten und Eins. Zu diesem Ergebnis kam *Einstein* im Jahre 1916. Das erste Glied ist verantwortlich für die sogenannte induzierte Emission, die Eins für die spontane Emission.

Auf der Erscheinung der induzierten Emission beruht die Wirkungsweise des Lasers, in dem künstlich eine sehr große Zahl von Atomen angehäuft wird, deren Energie für die Emission einer gegebenen Frequenz  $\nu$  ausreicht. Die induzierte Emission führt dazu, daß die Energie in Form einer gleichzeitigen Strahlung aller Atome frei wird. Außerdem ist dabei die Strahlung aller Atome kohärent, d.h., die von allen Atomen ausgestrahlten Teilwellen stimmen bezüglich ihrer Phase genau überein. Deshalb vergrößert sich die Amplitude der elektromagnetischen Strahlung proportional der Zahl der Atome. Die Intensität der Strahlung ist dem Amplitudenquadrat bzw. dem Quadrat der Zahl der Atome proportional. Dabei wird die gesamte Strahlung auf einmal emittiert. Sie entsteht auf einer definierten Frequenz, auf der Eigenfrequenz des Lasers.

Bei sonst üblichen Strahlern emittieren die Atome unabhängig voneinander, die Strahlungsintensität wächst proportional zur Zahl der Atome. Die emittierte Strahlung ist über das Spektrum und über die Emissionszeit „verschmiert“.

Mit dem Laser kann man die Strahlungsenergie in einzelne Impulse verwandeln. Natürlich entsteht sie nicht aus dem Nichts, sondern auf Kosten einer äußeren Strahlungsquelle, die kontinuierlich Atome anregt.

Die Plancksche Formel kann nicht nur auf Schwingungen des elektromagnetischen Feldes, sondern auch auf andere Arten von Schwingungen, z. B. auf die Molekülschwingung,

angewendet werden. Wir betrachten Atome, die in einem Molekül eine Schwingung ausführen können, wie in  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  usw. (vgl. Kap. 3). Wenn die Schwingungsfrequenz  $\nu$  ist, so ist die mittlere Quantenzahl bei der Temperatur  $\Theta$  gleich

$$\langle k \rangle = \frac{1}{e^{h\nu/\Theta} - 1}.$$

Bei Wasserstoff gilt  $h\nu = 0,8 \cdot 10^{-12}$  erg. Folglich erhalten wir bei Zimmertemperatur

$$\frac{h\nu}{\Theta} = \frac{0,8 \cdot 10^{-12}}{4 \cdot 10^{-14}} = 20, \quad e^{20} = 4 \cdot 10^8.$$

Die Wärmeschwingung fehlt also praktisch,  $\langle k \rangle$  ist mit großer Genauigkeit gleich Null. An der Wärmekapazität des Wasserstoffs haben nur die Translations- und die Drehbewegung einen Anteil.

Beim dreiatomigen Molekül  $\text{CO}_2$  ( $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ ) gibt es eine Biegeschwingung, bei der das Molekül nicht geradlinig bleibt, bei der sich die Abstände zwischen den Atomen aber nicht verändern. Es ist bekannt, daß es wesentlich leichter ist, eine Feder zu biegen, als sie auszudehnen. Deshalb haben Schwingungen, die mit einer Krümmung verbunden sind, eine geringere Frequenz als solche mit einer Verlängerung – bei der Krümmung ist die Rückstellkraft geringer. Die entsprechende Schwingungsfrequenz einer Biegung von  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$  ist gering, und solch eine Schwingung macht sich schon bei Temperaturen um 600 K bemerkbar.

Analog dazu wird die Abweichung des Verhaltens von Kristallen vom Dulong-Petitschen Gesetz erklärt, von der in Kap. 3 gesprochen wurde. Das Spektrum der Atomschwingungen eines Kristalls ist dem Spektrum des elektromagnetischen Feldes etwa ähnlich, lediglich die Abhängigkeit der Frequenz von den ganzen Zahlen  $n_1, n_2, n_3$  ist hier wesentlich komplizierter. Weit wichtiger ist ein anderer Unterschied zwischen den Schwingungen des Kristalls und denen des Feldes. Er besteht darin, daß der Kristall eine maximale Schwingungsfrequenz hat, während das Feld eine beliebig hohe Frequenz haben kann. Es ist am einfachsten, diese Tatsache mit dem atomaren Aufbau des Kristalls zu erklären.

Der Kristall soll aus  $N$  Atomen bestehen. Jedes schwingt

in drei senkrecht zueinander verlaufenden Richtungen. Folglich gibt es insgesamt  $3N$  Schwingungen. Beim Feld sind die den Schwingungen zugeordneten Zahlen  $n_1$ ,  $n_2$  und  $n_3$  beliebig groß, und es gibt unendlich viele Schwingungen. Es ist klar, daß unter den  $3N$  Schwingungen die Frequenz einer dieser Schwingungen am größten sein muß. Die ihr entsprechende Wellenlänge ist gleich dem Abstand zwischen den Atomen. Es ist leicht verständlich, daß eine noch kleinere Wellenlänge physikalisch ohne Sinn wäre. Einer minimalen Wellenlänge entspricht eine maximale Frequenz  $\nu_{\max}$ . Die thermische Energie des Kristalls  $\Theta$  sei wesentlich geringer als die des Quants mit der maximalen Frequenz  $h\nu_{\max}$ . Dann verschwindet  $\langle k \rangle$  nicht nur für diese größte Frequenz, sondern im gesamten Schwingungsspektrum mit Ausnahme der kleinsten Frequenzen bzw. der längsten Wellen. Kurzwellige Schwingungen sind quasi eingefroren, und die Wärmekapazität des Kristalls ist kleiner, als nach dem Dulong-Petitischen Gesetz gefordert wird. In diesem Falle ist die Plancksche Formel ohne Einschränkung anwendbar, da die maximale Schwingungsfrequenz praktisch nicht in die Berechnung eingeht. Aber dann verschwindet der wichtigste Unterschied gegenüber dem elektromagnetischen Feld, und es ergibt sich, daß die Energie des Kristalls proportional der vierten Potenz der absoluten Temperatur ist. Dieses Resultat erhielt *P. Debye* im Jahre 1912. Bei genügend hoher Temperatur wird die Energie eines Quants der Maximalfrequenz wesentlich kleiner als  $\Theta$ , und man kann  $e^{h\nu_{\max}/\Theta} - 1$  überall durch  $h\nu/\Theta$  ersetzen. Die Plancksche Formel geht in die Formel von *Rayleigh-Jeans* über. Wenn man in diesem Falle die Schwingungsenergie über alle Frequenzen summiert, erhält man einfach eine ganze Schwingungszahl, multipliziert mit  $\Theta$ . Aber insgesamt gibt es  $3N$  Schwingungen, so daß die Energie des Kristalls gleich  $3N\Theta$  ist. Das ist aber gerade das Dulong-Petitsche Gesetz.

Die Lichtquanten werden auch Photonen genannt, nach dem griechischen Wort „phos“ – Licht. Analog nennt man die Quanten von Festkörperschwingungen Phononen (vom Wort „phoné“ – Stimme, vgl. das Wort „Telefon“). Die Schwingungen von Körpern können als Schall wahrgenommen werden, wenn sie eine hörbare Frequenz haben. Auf die Phononen sind dieselben Einsteinschen Gesetze der Emission und Absorption anwendbar wie auf die Photonen.

Mit den Phononen hängt ein bemerkenswerter Effekt zusammen, den *Mößbauer* im Jahre 1956 entdeckte. Ein Kern irgendeines Elements soll ein elektromagnetisches Quant mit einer bestimmten Energie  $h\nu_0$  emittieren. In diesem Beispiel nehmen wir an, daß die Energie des Quants  $10^{-6}$  erg (eine charakteristische Größe für Kernenergien) beträgt. Dabei geht der Kern in einen niedrigeren Energiezustand über, in dem er nicht mehr emittieren kann. Nach dem Kirchhoffschen Gesetz muß ein solcher Kern auch besonders leicht Quanten mit der gleichen Energie  $h\nu_0$  absorbieren. Die Kerne im niedrigen Energiezustand antworten quasi denen mit höherem Energiezustand, indem sie deren Quanten aufnehmen, wie ein Radioempfänger auf das Signal des Senders reagiert.

In Wirklichkeit geht dies bei weitem nicht immer so. Wenn ein einzelnes freies Atom strahlt, so erhält das Quant nicht nur die Energie  $h\nu_0$ , sondern auch den Impuls  $h\nu_0/c$ . Dem Atom (genauer: dem Kern) wird ein Impuls von gleicher Größe und umgekehrtem Vorzeichen übertragen, d. h., der Kern bekommt einen Rückschlag wie ein Geschütz beim Schuß. Wenn die Masse des Kerns  $M$  ist, so ist die übertragene Geschwindigkeit gleich  $h\nu_0/cM$ , da der Impuls des Kerns gleich der Masse  $M$ , multipliziert mit der Geschwindigkeit ist, und nach dem Satz von der Erhaltung des Impulses ist dieser gleich dem Impuls des Quants  $h\nu_0/c$  mit umgekehrtem Vorzeichen. Die kinetische Energie des Kerns beträgt

$$\frac{M}{2} \left( \frac{h\nu_0}{Mc} \right)^2 = \frac{(h\nu_0)^2}{2Mc^2}.$$

Deshalb enthält das Quant nicht die ganze Energie  $h\nu_0$ , sondern nur

$$h\nu_0 - \frac{(h\nu_0)^2}{2Mc^2} = h\nu_0 \left( 1 - \frac{h\nu_0}{2Mc^2} \right).$$

Bei  $h\nu_0 = 10^{-6}$  erg und der relativen Atommasse des Elements 26 (Eisen) beträgt der Teil der Energie, um den sich das Quant verringert, etwa  $10^{-5}$ , d. h. ein Hunderttausendstel. Dieses Quant kann nicht auf den Kernempfänger wirken, wenn die Abstimmung sehr scharf ist.

*Mößbauer* entdeckte, daß, wenn sich der Emitter im Kristallgitter befindet, bei niedriger Temperatur Emission ohne

Energiedefizit möglich ist, und der Empfänger reagiert. Die Rückstoßbewegung des Kerns muß eine Schwingungsanregung des Gitters ergeben, da das Atom nicht frei ist und der übertragene Impuls auf das Gitter einwirkt. Bei niedriger Temperatur sind die meisten Schwingungen nicht angeregt, für sie gilt  $\langle k \rangle \approx 0$ . Deshalb ist die Wahrscheinlichkeit der Schwingungsanregung nach dem Einsteinschen Gesetz gering. Es gibt eine nicht verschwindende Wahrscheinlichkeit dafür, daß kein einziges Schwingungsquant oder Phonon emittiert wird. Das bedeutet aber, daß nicht ein einzelnes Atom, sondern der ganze Kristall den Rückstoß aufnimmt. Wie aus der angeführten Formel ersichtlich ist, verringert sich dann die vom Quant verlorene Energie um  $N$  Male, wobei  $N$  die Zahl der Atome im Kristall bedeutet, d.h., das Energiedefizit wird vernachlässigbar klein.

Die Empfindlichkeit des Mößbauer-Effekts ist außerordentlich groß. Zum Beispiel kann man die Veränderung der Frequenz des Quants im Schwerfeld bemerken, die von der Relativitätstheorie vorausgesagt wurde. Das wurde im Experiment von *Pound* und *Rebka* realisiert. Die Lage eines strahlenden Atoms im Gitter kommt im Mößbauer-Effekt zum Ausdruck. Auf diese Weise kann der Aufbau der Kristallgitter chemischer Verbindungen untersucht werden.

## 14. Das Bose-Gas und das Fermi-Gas

Die Zustände in der Quantenstatistik. Die Bose-Verteilung. Die Nullpunkts-Energie. Die Supraflüssigkeit. Das Pauli-Verbot. Die Fermi-Verteilung. Das Fermi-Gas beim absoluten Nullpunkt. Was ist ein „kaltes“ Fermi-Gas? Metalle, weiße Zwerge und Atomkerne. Weshalb ist die Wärmekapazität der Elektronen im Metall nicht bemerkbar? Das Bloch-sche Modell. Was wird außer der Übereinstimmung mit dem Experiment von der Theorie noch gefordert? Die Supraleitung. Cooper-Paare. Der Fortschritt der statistischen Physik und der allgemeine Fortschritt der Physik.

Bei der Ableitung der Planckschen Formel zerlegten wir zuerst das elektromagnetische Feld in einzelne Schwingungen und nahmen dann an, daß die Energie jeder Schwingung gequantelt ist. Aber wie sich zeigt, gibt es einen anderen, anschaulicheren Weg, der auf der Vorstellung von Quanten als Teilchen beruht. Man muß nur verstehen, worin der Unterschied zwischen den Teilchen in der Boltzmann-Statistik und den Quanten besteht.

Vor allem muß bemerkt werden, daß die Quanten absorbiert oder emittiert werden können. Ein absorbiertes Quant verschwindet genauso wie ein Teilchen. Seine Energie wird auf ein Atom übertragen, das Quant selbst gibt es nicht mehr. Die Boltzmannschen Teilchen sind dazu nicht in der Lage: Sie können auf keine Art und Weise von sich selbst aus verschwinden. Der Hauptunterschied der Quanten von den Boltzmann-Teilchen besteht aber darin, daß bei den Quanten die Berechnung der Zustandszahlen auf ganz besondere Weise vor sich geht. Wir stellen uns vor, daß es einen Schwingungszustand des Feldes gibt, der einer gegebenen Ausbreitungsrichtung, Frequenz und Polarisierung der Welle entspricht. In Übereinstimmung mit *Planck* kann die Energie dieser Schwingung gleich

$$h\nu, 2h\nu, 3h\nu \dots$$

sein. Wenn man  $h\nu$  mit einem Teilchen vergleicht, so kann man sagen, daß es in einem Zustand mit bestimmter Fre-

quenz eins, zwei oder drei Teilchen gibt, aber es ist sinnlos zu fragen, welches Quant das erste, das zweite usw. ist. Wenn wir jetzt zwei Quanten und zwei Zustände haben, so sind folgende drei Fälle möglich: ein Quant im ersten Zustand und eins im zweiten; zwei Quanten im ersten Zustand, keins im zweiten, keins im ersten Zustand, zwei Quanten im zweiten Zustand – insgesamt drei Zustände.

Im Falle der Teilchen in der Boltzmann-Statistik würde die Rechnung anders vor sich gehen: das erste Teilchen im ersten Zustand, das zweite im zweiten; das zweite Teilchen im ersten Zustand, das erste im zweiten, beide Teilchen im ersten Zustand; beide Teilchen im zweiten Zustand; insgesamt vier Zustände.

Analog kann die Berechnung der Zustände für drei, vier und mehr Quanten durchgeführt werden.

Es erweist sich, daß das neue Prinzip der Berechnung der Zustandszahl die Verteilungsfunktion verändert und man anstelle des Boltzmann-Faktors  $e^{-h\nu/\theta}$  den Planckschen Faktor  $(e^{h\nu/\theta} - 1)^{-1}$  erhält. Wir wollen uns die Mühe sparen, die Formel *Plancks* abzuleiten, sie ist bereits bekannt. Hier ist nur die neue Berechnungsmethode wichtig, die *Bose* gefunden hat.

*Einstein* sagte, daß die Methode *Boses* nicht nur für die Quanten, sondern auch für die Teilchen Gültigkeit hat, die nicht absorbiert werden können, deren Zahl also erhalten bleibt. Als Beispiel hierfür können die Heliumatome dienen. Die Heliumatome können normalerweise nicht verschwinden oder entstehen. Diese Atome gehen im Unterschied zu den Quanten bei einer bestimmten, genügend niedrigen Temperatur (nur einige Grade über dem absoluten Nullpunkt) in einen Zustand mit verschwindender kinetischer Energie über. Bei weiterem Absinken der Temperatur wird der Anteil der „Null-Teilchen“ immer größer, bis beim absoluten Nullpunkt alle Teilchen verschwindende Energie besitzen. Dieser Zustand wird mit einer Wahrscheinlichkeit gleich 1 realisiert. Folglich geht die mit dem Logarithmus der Wahrscheinlichkeit übereinstimmende Entropie beim absoluten Nullpunkt gegen Null. In der Boltzmann-Statistik entstehen hierbei Schwierigkeiten, so daß ein neuer Weg der Berechnung der Zustände notwendig ist.

Es gibt kein Gas, an dem man die Behauptung *Einsteins* überprüfen könnte. Bei niedriger Temperatur verwandeln

sich die Gase in Flüssigkeiten. Die für Gase erhaltenen Resultate auf Flüssigkeiten anzuwenden, ist riskant. Es wurde allerdings festgestellt, daß flüssiges Helium bei einer Temperatur um 3 K einen merkwürdigen Übergang durchmacht: Es hört plötzlich auf, heftig im Gefäß zu wallen, und beruhigt sich. *P. L. Kapitza* entdeckte, daß nach einem solchen Übergang das Helium augenblicklich durch sehr dünne Kapillaren ausfließt, durch die es ohne den Übergang erst nach Jahrtausenden ausgetreten wäre. Die Formeln *Einstains* beziehen sich nicht auf Flüssigkeiten, deshalb kann nicht sofort behauptet werden, daß der von *Kapitza* beobachtete Übergang im Helium infolge des Auftretens von Teilchen im Zustand mit Null-Energie zustandekommt. Die Theorie des flüssigen Heliums in ihren Grundzügen hat *L. D. Landau* aufgestellt. Heute kann man als feststehend betrachten, daß die erstaunlichen Eigenschaften von flüssigem Helium einen bestimmten Zusammenhang mit der *Einstein*-schen Vorhersage für Gase haben.

Von diesen Gasen sagt man, daß sie der *Bose-Einstein*-Statistik oder einfach der *Bose*-Statistik unterliegen, weil von *Bose* die Anregung zu ihrer Definition ausging. Die entsprechenden Teilchen werden *Bosonen* genannt.

Wir führen nun die Kriterien an, nach denen die *Bosonen* bestimmt werden. Die Teilchen in der Quantentheorie können einen bestimmten Eigendrehimpuls haben. Dieser Drehimpuls zeigt sich bei den Teilchen wie beim Kreisel nicht als sichtbare Drehung im Raum, sondern als besondere innere Bewegung, von der wir hier nur wissen müssen, daß es sie gibt. Der genannte Eigendrehimpuls (kurz „*Spin*“ genannt) kann gleich 0,  $\frac{1}{2}$ , 1,  $\frac{3}{2}$ , 2,  $\frac{5}{2}$  usw. sein; hierbei wird der Eigendrehimpuls in Einheiten  $\frac{h}{2\pi}$  angegeben.

In der Quantenfeldtheorie wird gezeigt, daß Teilchen mit einem verschwindenden oder ganzzahligen *Spin* ausschließlich *Bosonen* sind, Teilchen mit einem halbzahligen *Spin* dagegen unterscheiden sich wesentlich von ihnen. Sie unterliegen einer besonderen zusätzlichen Regel: In einem atomaren System kann sich nicht mehr als ein Teilchen mit halbzahligem *Spin* in einem bestimmten Quantenzustand befinden (*Pauli-Verbot*). Diese Teilchen werden *Fermionen* genannt, weil *Fermi* als erster ihre statistischen Eigenschaf-

ten untersuchte. *Pauli* wandte das Verbot nur auf die Bewegung der Elektronen in Atomen an.

Die Energieverteilung für Fermionen werden wir nicht ableiten, aber wir schreiben zum Vergleich die Verteilungsfunktionen für alle drei Statistiken (Boltzmann-, Bose- und Fermi-Statistik) auf. Wir nehmen nur Teilchen, deren Zahl erhalten bleibt. Es gilt

$$q(\varepsilon) = \left( A^{-1} e^{\varepsilon/\Theta} + \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ +1 \end{pmatrix} \right)^{-1}.$$

Hier entspricht die obere Zeile, wo die Null steht, der Boltzmann-Statistik, die zweite Zeile  $(-1)$  der Bose-Statistik und die dritte Zeile  $(+1)$  der Fermi-Statistik.

Diesen letzten Fall betrachten wir noch etwas gründlicher. Es ist nützlich, eine neue Bezeichnung einzuführen:

$$A \equiv e^{\mu/\Theta}.$$

Hier ist  $\mu$  ein bestimmter Energiewert, Genaueres darüber wird aus der folgenden Betrachtung ersichtlich. Dann wird die Fermi-Verteilung in folgender Form geschrieben:

$$q(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/\Theta} + 1}.$$

Wir wollen die Eigenschaften der erhaltenen Funktion untersuchen. Wir setzen voraus, daß die Temperatur  $\Theta$  im Vergleich zur Konstanten  $\mu$  genügend niedrig ist. Der physikalische Sinn dieser Voraussetzung wird sich gleich zeigen. Dann gilt bei  $\varepsilon = 0$

$$q(0) = \frac{1}{1 + e^{-\mu/\Theta}}.$$

Wenn  $\frac{\mu}{\Theta}$  eine große Zahl ist, ist  $e^{-\mu/\Theta}$  im Vergleich zu Eins eine kleine Größe. Folglich gilt  $q(0) \approx 1$ .

Wir wählen jetzt  $\varepsilon \neq 0$ , aber kleiner als  $\mu$ . Solange der Unterschied zwischen  $\mu$  und  $\varepsilon$  groß ist im Vergleich zu  $\Theta$  (zum Beispiel  $\mu = 100 \Theta$ ,  $\varepsilon = 90 \Theta$ , also  $\mu - \varepsilon = 10 \Theta$ , d. h. größer als  $\Theta$ ), ist das zweite Glied im Nenner  $q(\varepsilon)$  erheblich

kleiner als 1, und  $q(\varepsilon < \mu)$  liegt nahe bei 1. Wenn der Unterschied zwischen  $\mu$  und  $\varepsilon$  gleich  $\Theta$  ist, ist das Verhältnis  $\frac{\mu - \varepsilon}{\Theta}$  gleich Eins, und  $e^{(\varepsilon - \mu)/\Theta}$  ist nicht mehr im Vergleich zu 1 zu vernachlässigen. Bei  $\varepsilon = \mu$  ist die Exponentialfunktion  $e^0$  genau gleich 1, und  $q(\varepsilon = \mu) = \frac{1}{2}$ . Bei noch größeren Werten von  $\varepsilon$  wird die Eins schließlich klein im Vergleich zur Exponentialfunktion, und man braucht nur diese letztere zu berücksichtigen. Die Verteilung  $q(\varepsilon)$  bekommt die einfachere Form:

$$q(\varepsilon) = e^{(\mu - \varepsilon)/\Theta} = A e^{-\varepsilon/\Theta},$$

d.h., sie geht in die Boltzmann-Verteilung über. Der ganze Verlauf von  $q(\varepsilon)$  ist in Abbildung 29 für einen Wert von  $\Theta$ , der wesentlich kleiner ist als  $\mu$ , dargestellt.

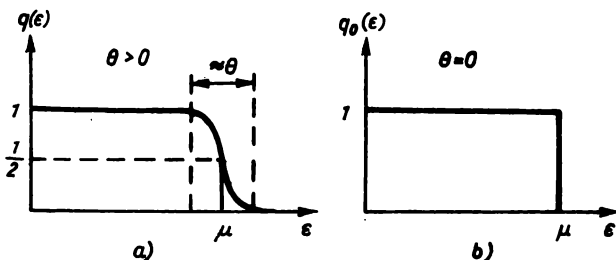


Abb. 29

Wir wollen erklären, warum die Fermi-Verteilung ausgerechnet die Form haben muß, die in Abbildung 29a wiedergegeben ist. Es ist ersichtlich, daß  $q(\varepsilon)$  von 1 nach 0 übergeht, in einem Bereich von  $\varepsilon$ -Werten zwischen  $\mu - \Theta$  und  $\mu + \Theta$ . In der Abbildung 29a ist der entsprechende Übergangsbereich durch eine gestrichelte Linie begrenzt, und die Größenordnung seiner Breite ist angezeigt.

Hieraus ist zu erkennen, daß bei einer Temperatur genau am absoluten Nullpunkt der Übergangsbereich von  $q(\varepsilon)$  verschwindende Breite hat. Die Verteilungsfunktion hat dann die in Abbildung 29b gezeigte Form. Bei  $\varepsilon \leq \mu_0$  (wobei  $\mu_0$  der  $\mu$ -Wert am absoluten Nullpunkt ist) gilt  $q(\varepsilon) = 1$ , und bei  $\varepsilon > \mu_0$  erhalten wir  $q(\varepsilon) = 0$ . Die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen mit einer Energie kleiner  $\mu_0$  zu finden,

wird Eins. Ein Teilchen mit einer Energie größer  $\mu_0$  gibt es mit Sicherheit nicht.

Wir wollen jetzt zeigen, wie das kommt. Dazu kehren wir zur Abbildung 26 zurück. Wir werden sie diesmal auf Fermionen, und zwar auf Elektronen anwenden, bei denen der Eigendrehimpuls oder Spin gleich  $\frac{1}{2}$  ist. Seine Projektion auf eine beliebige Achse nimmt nach der Quantenmechanik nur zwei Werte an:  $+\frac{1}{2}$  und  $-\frac{1}{2}$ . In diesem Sinne ist der Spin der Polarisierung einer elektromagnetischen Welle analog.

Im Kap. 11 wurde gezeigt, daß jede Bewegung eines Teilchens Welleneigenschaften hat. Hierfür gilt folgender Zusammenhang:

$$\frac{mv}{h} = \frac{1}{\lambda}.$$

Hier ist  $h$  die Plancksche Konstante,  $m$  die Masse des Teilchens,  $v$  seine Geschwindigkeit,  $\lambda$  die entsprechende Wellenlänge. Diese Beziehung wurde 1924 von *de Broglie* gefunden und bereits im Jahre 1926 in direkten Experimenten von *Davisson* und *Germer* überprüft; auf Einzelheiten soll hier nicht eingegangen werden. Auf jeden Fall ist zu sehen, daß man Elektronen als Wellen in einem imaginären Kasten genauso beschreiben kann wie früher die elektromagnetischen Wellen. Jeder Welle, die durch die ganzen Zahlen  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  und eine der beiden Spinprojektionen  $\pm \frac{1}{2}$  definiert ist, entspricht ein Elektronenzustand. Nach dem Pauli-Prinzip kann sich in einem bestimmten Zustand entweder genau *ein* Elektron oder *kein* Elektron befinden. Das ist eine allgemeine Eigenschaft aller Fermionen im Unterschied zu den Bosonen, die alle in einem Quantenzustand Platz haben. Es gibt dort keine Begrenzung für die Zahl der Quanten mit gegebenen Werten der Zahlen  $n_1$ ,  $n_2$  und  $n_3$  und der Polarisierung.

Betrachten wir jetzt den Zustand eines Elektronengases am absoluten Nullpunkt entsprechend dem Pauli-Prinzip. Nach der Definition des absoluten Nullpunktes hat dann das Elektronengas die kleinstmögliche Energie. Die Bosonen sammeln sich bei 0 K alle in einem energielosen Zustand in der dem Nullpunkt nächsten Zelle (vgl. Abb. 26; hier handelt es sich um Bosonen, deren Zahl konstant bleibt, die nicht absorbiert werden). Die Fermionen jedoch können

sich nicht in einer Zelle ansammeln – das wäre mit dem Pauli-Prinzip unvereinbar. Die ersten beiden Elektronen mit dem Spin gleich  $\pm \frac{1}{2}$  füllen die dem Nullpunkt nächste Zelle. Die folgenden müssen die Zellen etwas weiter vom Nullpunkt entfernt auffüllen und so weiter, wobei die Gesamtenergie aller Elektronen die kleinstmögliche bei gegebener Elektronenzahl sein muß. Bei einer großen Elektronenzahl werden sie am dichtesten gepackt, wenn sie innerhalb einer bestimmten Kugel liegen (auf Abb. 26 entspricht das einem Kreis). Der Radius dieser Kugel entspricht der Grenzenenergie, die ein Elektron beim absoluten Nullpunkt haben kann, d. h. in dem Zustand, in dem die Energie des gesamten Gases bei gegebener Dichte am kleinsten ist. Der Grenzzustand des Fermi-Gases bei  $\Theta = 0$  wird einheitlich mit der Wahrscheinlichkeit Eins eingenommen. Es wäre sinnlos zu fragen, welches Elektron in welche Zelle kommt; wichtig ist nur, ob die Zelle frei oder besetzt ist.

Wenn alle Zellen innerhalb der Kugel besetzt sind, ist alles über den Zustand ausgesagt. Es gibt nur *einen* Zustand mit der kleinsten Energie. Er wird mit der Wahrscheinlichkeit gleich Eins (d. h. mit Sicherheit) realisiert. Folglich ist die Entropie des Fermi-Gases beim absoluten Nullpunkt gleich Null.

Die Grenzenenergie für ein einzelnes Elektron ist gerade die Größe  $\mu_0$  in der Abbildung 29 b. Was die Größe  $\mu$  bei  $\Theta > 0$  anbetrifft, so kann sie aus der Bedingung hergeleitet werden, daß die Summe aller Wahrscheinlichkeiten gleich Eins ist, analog dem Faktor vor dem Exponenten bei der Maxwell-Verteilung. Bei  $\varepsilon = \mu$  hat die Verteilungsfunktion den Wert  $q = \frac{1}{2}$ .

Kehren wir jetzt zur Definition von  $\mu_0$  zurück. Wir wissen, daß bei  $\Theta = 0$  jede Zelle entweder mit 2 Elektronen besetzt oder frei ist. Es soll insgesamt  $N$  Elektronen geben. Wenn der Kugelradius aller Zustände  $n_0$  (in Abb. 26 haben wir  $n_0 = 5$ ) ist, so ist das Kugelvolumen  $\frac{4}{3}\pi n_0^3$ . Jede Zelle entspricht zwei Zuständen mit entgegengesetztem Spin, so daß gilt:  $2 \cdot \frac{4}{3}\pi n_0^3 = N$ .

Nun drücken wir  $n_0$  durch  $\mu_0$  aus. Wie bereits gezeigt wurde, ist  $\mu_0$  die Grenzenenergie des Elektrons, d. h.

$$\mu_0 = \frac{mv_0^2}{2},$$

wobei  $v_0$  die Grenzgeschwindigkeit ist. Wir wollen die Beziehung von *de Broglie* benutzen und die Grenzgeschwindigkeit durch die Wellenlänge  $\lambda_0$  ausdrücken:

$$v_0 = \frac{h}{m\lambda_0},$$

woraus  $\mu_0 = \frac{h^2}{2m\lambda_0^2}$  folgt.  $\lambda_0$  ist sehr einfach mit  $n_0$  verknüpft

(vgl. Kap. 13):  $\lambda_0 = \frac{a}{n_0}$ , so daß sich

$$\mu_0 = \frac{h^2 n_0^2}{2ma^2}$$

ergibt. Da das Gasvolumen  $V = a^3$  ist, schreiben wir  $\mu_0$  folgendermaßen:

$$\mu_0 = \frac{h^2 n_0^2}{2m V^{2/3}}.$$

Nun muß noch  $n_0$  durch die Gesamtzahl der Elektronen  $N$  nach der Gleichung  $\frac{8}{3} \pi n_0^3 = N$ , d. h.  $n_0 = \left(\frac{3N}{8\pi}\right)^{1/3}$ , ausgedrückt werden. Wir erhalten

$$\mu_0 = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} \frac{h^2}{2m} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}$$

In diese Gleichung geht nicht die Gesamtzahl der Elektronen, sondern ihr Verhältnis zum betreffenden Volumen  $V$ , d. h. die Konzentration, ein.

Jetzt können wir ein Kriterium aufstellen, aus dem ersichtlich ist, ob das Gas tatsächlich ein Fermi-Gas ist, ob die Verteilung der in Abbildung 29a bzw. b ähnlich ist oder ob sie sich der einfachen Boltzmann-Verteilung nähert. Die Kurve  $q(\varepsilon)$  ähnelt einer Stufe, wobei die Breite des Bereiches, in dem sie von 1 nach 0 übergeht, die Größenordnung  $\Theta$  hat. Die ganze Stufenbreite hat die Größenordnung  $\mu_0$ . Das bedeutet, daß die Form der Stufe erhalten bleibt, solange  $\Theta$  wesentlich kleiner als  $\mu_0$  ist, d. h. bei genügend niedrigen Temperaturen.

Welche Temperatur kann nun hier als „niedrig“ gelten? Wir wollen  $\mu_0$  für ein konkretes Beispiel bestimmen. Im

Kap. 9 wurde gesagt, daß die Leitfähigkeitselektronen im Metall an ein Gas mit einer Teilchenzahl gleich der Atomzahl erinnern. Nehmen wir an, daß dies tatsächlich so wäre, daß jedes Atom des Metalls je ein freies Elektron abgibt. In der Volumeneinheit  $1 \text{ cm}^3$  sind  $5 \cdot 10^{22}$  Atome und also ebensoviel Leitungselektronen enthalten. Dann ergibt sich

$$\left( \frac{3N}{8\pi V} \right)^{2/3} = 3,4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}.$$

Die Masse eines Elektrons ist  $m \approx 10^{-27} \text{ g}$ ; daraus folgt

$$\mu_0 = 3,4 \cdot 10^{14} \frac{40 \cdot 10^{-54}}{2 \cdot 10^{-27}} = 6,8 \cdot 10^{-12} \text{ erg}.$$

Bei Zimmertemperatur ist  $\Theta = 4 \cdot 10^{-14} \text{ erg}$ , d.h.,  $\mu_0$  ist annähernd 200mal größer als  $\Theta$ . Als niedrig gilt also eine Temperatur, die unter 60000 Grad liegt. Hieraus ist ersichtlich, daß sich die Elektronen in jedem beliebigen Metall immer bei „niedriger“ Temperatur befinden. Es gibt Sterne, sogenannte „weiße Zwerge“, in denen die Materie eine ungeheure Dichte erreicht: Millionen Gramm in einem Kubikzentimeter. Das Verhältnis  $\left( \frac{N}{V} \right)^{2/3}$  liegt hier bei  $10^{19} \text{ cm}^{-2}$ , so

daß  $\mu_0$  für ein Elektronengas nicht 60000 Grad wie im Metall, sondern  $6 \cdot 10^8$  Grad entspricht. Wenn man annimmt, daß die weißen Zwerge außer aus Elektronen auch aus Protonen bestehen, deren Masse  $m_p$  um 1840mal größer ist als die der Elektronen, so ist  $\mu_{0p}$  um diesen Faktor kleiner, und zwar entsprechend  $2,2 \cdot 10^5$  Grad. Die gemessene Temperatur dieser Sterne liegt zwischen den  $\mu_0$ -Werten für Elektronen und Protonen. Folglich ist ein Elektronengas „kalt“ und folgt der Fermi-Statistik, das Protonengas ist heiß und genügt der Boltzmann-Statistik. Der Druck kommt durch die Elektronen zustande, da er proportional der Energiedichte ist. Die letztere unterscheidet sich von  $\mu_0$  durch einen unwesentlichen Zahlenfaktor, sie ist für Elektronen 1840mal größer als für Protonen (bei gleichen Bedingungen).

Noch dichter ist die Materie im Atomkern, wo die Dichte  $10^{14} \text{ g/cm}^3$  erreicht. Die nicht zu leichten Kerne mit einer relativen Atommasse der Größenordnung 100 kann man nach einer bekannten Näherung als Fermionenklumpen betrachten. *J. I. Frenkel* und *L. D. Landau* äußerten die Idee,

daß auf solch einen Klumpen der Temperaturbegriff anwendbar ist: Dafür hat er genügend einzelne Teilchen. Hier ist der Faktor  $\frac{1}{m_p} \left( \frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}}$  um  $10^7$  mal größer als in einer Substanz von normaler Dichte, so daß  $\mu_0$  einer Temperatur von  $10^{12}$  Grad entspricht. Sogar bei Temperaturen von  $10^{17}$  Grad ist die Kernsubstanz immer noch kalt. Das statistische Kernmodell erlaubt es, die Energie aus dem Kern hinausfliegender („verdampfender“) Neutronen abzuschätzen.

Betrachten wir jetzt die Anwendung der Fermi-Statistik auf Metalle. Im Kap. 9 wurde gesagt, daß die freien Elektronen im Metall aus irgendeinem Grund nichts Bemerkenswertes zu seiner Wärmekapazität beitragen. Jetzt kann die „niedrige“ Temperatur des Elektronengases als Grund hierfür angesehen werden.

Nehmen wir an, ein Elektron hat eine Energie, die einige  $\Theta$  unter  $\mu_0$  liegt. Wenn  $\mu_0 = 200\Theta$  beträgt, so ist das bei der Mehrzahl der Elektronen der Fall. Solch ein Elektron befindet sich in dem horizontalen Teil der Stufe in Abbildung 29a. Die Wärmeenergie ist größenordnungsmäßig  $\Theta$ . Das Elektron auf dem horizontalen Teil der Stufe kann jedoch diese Energie nicht aufnehmen, wenn seine Energie weit vom Stufenrand entfernt liegt. Die Stufe entspricht völlig besetzten Zuständen, in die nichts mehr hineinpaßt. Nur in unmittelbarer Nähe des Stufenrandes, im Übergangsbereich der Verteilung, gibt es freie Plätze. Auf sie kann das Elektron überwechseln, wenn seine Energie als Folge der Wärmerregung um annähernd  $\Theta$  anwächst. Aber der Anteil dieser Elektronen ist im Verhältnis zur Gesamtzahl gering, nämlich um so kleiner, je kleiner das Verhältnis  $\frac{\Theta}{\mu}$  ist. Bei Zimmertemperatur handelt es sich um 2 bis 3%. Das Dulong-Petit'sche Gesetz hat eine geringere Genauigkeit, deshalb sind diese kleinen Beiträge des Fermi-Gases zur Wärmekapazität nicht bemerkbar. Damit ist eine Hauptschwierigkeit der klassischen Elektronentheorie der Metalle behoben.

Bei sehr niedriger Temperatur wird die Energie des Kristallgitters, die mit den Phononen zusammenhängt, klein. Im vorigen Kapitel wurde gezeigt, daß sich die Energie der Phononen mit der Temperatur wie  $\Theta^4$  verringert. Die Energie der Elektronen sinkt wie  $\Theta^2$ . Das ist in Abbildung 29a

unschwer zu erkennen. Man muß eine vertikale Gerade durch den Punkt  $\mu$  ziehen. Dann ist sofort zu sehen, daß die Verteilungskurve links von der Geraden um so viel unter Eins liegt, wie sie rechts von der Geraden über Null liegt. So ist die Zahl der besetzten Zustände rechts gleich der Zahl der unbesetzten Zustände links. Folglich ändert sich die Energie des Fermi-Gases bei einer bestimmten Temperaturerhöhung in erster Näherung nicht: Soviel, wie aus den besetzten Zuständen weggeht, kommt bei den unbesetzten hinzu. Bei der zweiten Näherung muß man aber berücksichtigen, daß die Dichte der Zustände oberhalb  $\mu$  etwas größer als die unterhalb  $\mu$  ist. Das ergibt eine Korrektur zweiter Ordnung in  $\Theta/\mu$ , d. h. eine Korrektur proportional zu  $(\Theta/\mu)^2$ .

Wenn die Energie der Phononen von  $\Theta$  wie  $\Theta^1$  abhängt und die Energie der Elektronen wie  $\Theta^2$ , so werden die Elektronen bei einer genügend tiefen Temperatur den Hauptbeitrag der Energie bilden. Eine Abschätzung zeigt, daß dies bei 2 bis 3 K vor sich geht. Aus den experimentellen Daten der Wärmekapazität der Metalle bei niedrigen Temperaturen kann man daher die Zahl der Leitfähigkeitselektronen bestimmen.

Die Anwendung der Fermi-Statistik auf die Elektronen machte es möglich, die Theorie der elektrischen Leitfähigkeit von Metallen aufzustellen. Den Grundstein legte im Jahre 1926 *A. Sommerfeld*, die jetzige Form gab ihr in den Grundzügen *F. Bloch* im Jahre 1930.

*Bloch* betrachtete den Mechanismus der Leitfähigkeit in Metallen, nachdem er geklärt hatte, wovon die freie Weglänge der Elektronen im Kristallgitter eines Metalls abhängt. Wichtig ist, daß ein ideal regelmäßiges Kristallgitter keinen Widerstand gegenüber einer Elektronenbewegung aufweist. Wenn an diesen Kristall ein elektrisches Feld angelegt wird, so werden seine Elektronen unbegrenzt beschleunigt. Es wird kein definierter stationärer Strom festgestellt. Man kann sagen, daß der Widerstand dieses idealen Kristalls gleich Null ist.

Reale Kristalle haben Störstellen. Bei Temperaturen über dem absoluten Nullpunkt sind auch ideale Kristalle auf Grund der Wärmebewegung der Atome nicht regelmäßig geordnet. Diese beiden Gründe führen dazu, daß Metalle einen endlichen Widerstand haben. Man kann ihn grob nach folgenden Anteilen gliedern.

Am absoluten Nullpunkt gibt es keine Wärmebewegung, und der Widerstand beruht völlig auf der Störung des Gitters. Dieser Teil des Widerstandes ist fast temperaturunabhängig. Was über diesem Widerstand liegt, kommt von der Wärmebewegung.

Im vorigen Kapitel wurde gesagt, daß alle Schwingungsbewegungen des Gitters als ein Phononengas beschrieben werden können, ähnlich wie man sich das Feld der elektromagnetischen Schwingungen als Gesamtheit von Photonen vorstellt. Dann sieht die elementare Wechselwirkung von Elektron und Schwingungen wie ein Zusammenstoß zwischen Elektron und Phonon aus. Es ist, als gäbe es im Metall zwei Gase: das Fermi-Gas der Elektronen und das Bose-Gas der Phononen. Die Zusammenstöße der Elektronen untereinander gelten als unwesentlich, und die Zusammenstöße der Phononen untereinander spielen auch keine Rolle. Für den Mechanismus des Widerstandes sind nur die gegenseitigen Zusammenstöße von Elektronen und Phononen wichtig.

Dieses grobe Modell legte auch *Bloch* der Theorie zugrunde, obwohl es schwer ist, eine strenge theoretische Begründung der Annahmen zu finden. Trotzdem ergibt sich in den Grundzügen insgesamt eine befriedigende Übereinstimmung von Theorie und Experiment. Der Leser muß beachten, daß dies nicht als ausreichendes Kriterium der Richtigkeit einer Theorie genügt: Es ist außerdem notwendig, daß die Theorie keine inneren Widersprüche aufweist. Indessen berücksichtigt das Blochsche Modell viele Faktoren nicht, für die kein Grund besteht, sie als unwesentlich anzunehmen, z. B. die Zusammenstöße der Elektronen untereinander.

Und tatsächlich, es gibt eine Erscheinung, die lange Zeit für unvereinbar mit dem Bloch-Modell gehalten wurde. Wir meinen die Supraleitfähigkeit vieler Metalle.

*Kamerlingh-Onnes* entdeckte im Jahre 1911, daß bei einer Temperatur von 4 K der Widerstand von Quecksilber sprunghaft gegen Null geht. Es handelt sich dabei nicht nur um den Wärmeanteil des Widerstandes, sondern um den gesamten Widerstand einschließlich den durch Beimengungen und Verzerrungen des Kristallgitters bedingten. Auf Abbildung 30 wird sein ungefähre Verlauf gezeigt. Der gestrichelte Teil der Kurve entspricht dem erwarteten Verlauf. Er verschwindet bei  $T = 0$  wegen der Beimengungen und Verzer-

rungen nicht. Die ausgezogene Kurve zeigt den tatsächlichen Verlauf des Widerstandes. Er ist von der Sprungtemperatur an absolut genau gleich Null. Der Strom in einem Supraleiter fließt jahrelang ohne äußere elektromotorische Kraftquellen.

Bis zum Jahre 1965 gab es keine geschlossene Theorie der Supraleitfähigkeit. Man nahm an, daß sie mit dem Bloch-Modell nichts gemein hatte. Dann aber konnten *Bardeen*, *Cooper* und *Schrieffer* zeigen, daß eine tiefere Analyse der

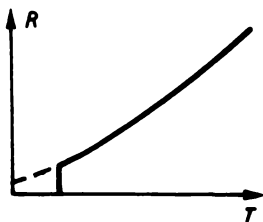


Abb. 30

Wechselwirkungen im Metall auf der Grundlage eines allgemeingültigen Modells die Supraleitfähigkeit ausgezeichnet erklärt.

Vor den genannten Autoren hatte man angenommen, daß die Wechselwirkung mit den Phononen nur die geordnete Elektronenbewegung stört. Es zeigte sich aber, daß die Phononen auch entgegengesetzt wirken und die Elektronen ordnen können.

Es ist günstig, wenn wir uns nochmals der Analogie mit dem elektromagnetischen Feld bedienen. Die Wechselwirkung zweier Ladungen ist, wie in Kap. 12 gezeigt wurde, immer mit einer Verzögerung verbunden: Ein Elektron sendet eine Welle aus, ein anderes nimmt sie auf. Das Medium zwischen den Elektronen, das die Kraft überträgt, ist das elektromagnetische Feld selbst. Wenn sich die Elektronen in einem Metall befinden, gibt es noch ein anderes Zwischenmedium, nämlich das Kristallgitter und als zusätzliche Kraft die Wechselwirkung mit den Phononen. Ein Elektron sendet ein Phonon aus, ein anderes nimmt es auf. Es wird ein Impuls übertragen und folglich auch eine Kraft. Dabei handelt es sich um eine anziehende Kraft und nicht um eine abstoßende, wie bei gleichartigen Ladungen im elektromagnetischen Feld.

Betrachten wir die Verhältnisse etwas gründlicher. Ein Phonon bewegt sich im Metall etwa mit Schallgeschwindigkeit, sagen wir mit  $5 \cdot 10^5$  cm/s. Ein Elektron auf einer Fermi-Fläche (d.h. mit der Grenzenergie) hat eine Geschwindigkeit von der Größenordnung  $5 \cdot 10^8$  cm/s. Davon kann man sich leicht überzeugen, wenn man die Geschwindigkeit aus der Energie  $\mu_0$  errechnet. Das Elektron holt also das Phonon immer ein, „stößt“ mit ihm zusammen und wird dadurch gebremst. Wenn aber ein Elektron durch seine Wirkung ein zweites aufhält, sieht dies wie eine Anziehung zwischen beiden aus. Diese Erklärung ist natürlich nicht die beste; wir bitten aber den Leser zu glauben, daß auch die strenge Theorie zu diesem Ergebnis führt. Zwischen den Elektronen gibt es also eine gewisse Anziehungskraft. Das bewies *Fröhlich* im Jahre 1950.

Nehmen wir jetzt zwei Elektronen mit entgegengesetzten Impulsen, die an der Grenze der Fermi-Verteilung liegen. Diese Elektronen fliegen, wenn zwischen ihnen keine Kräfte wirken, frei nach entgegengesetzten Seiten. Wenn sie einander anziehen, so verringert die Anziehung ihre Impulse beim Flug, denn es entsteht eine Bewegung gegen die wirkende Kraft. Dann müssen aber die Impulse kleiner als der Grenzimpuls werden, d.h. innerhalb der Fermi-Kugel liegen. Dort sind jedoch alle Plätze besetzt. Im Ergebnis zeigt sich, daß die Elektronen nicht auseinanderfliegen, sondern sich zu sogenannten *Cooper-Paaren* verbinden, unter der Bedingung, daß die Anziehung die elektrostatische Abstoßung übertrifft.

Die Abbildung 31a soll dies anschaulicher zeigen. Die Pfeile stellen den Impuls der Elektronen ohne Berücksichtigung der Wechselwirkung dar. Die kleinen Kreise bezeichnen die Impulswerte, die nach dem Auseinanderfliegen der Elektronen erhalten worden wären.

Aber diese Zustände sind mit anderen Elektronen besetzt. Die Elektronenpaare tauschen kontinuierlich ihre Impulse aus (das ist ein reiner Quanteneffekt des Austausches, in der Sprache der klassischen Mechanik ist er nicht verständlich zu machen) und fliegen deshalb nicht auseinander. In Abbildung 31b wird gezeigt, wie sich die Impulse zweier Elektronen verändern, wenn jene nicht antiparallel sind. Infolge der Anziehung erhalten sie zusätzliche Komponenten längs ihrer Verbindungslinie und verteilen sich auf der Oberfläche der

Fermi-Kugel auf die freien Zustände. Folglich ist hier ein Auseinanderfliegen möglich und findet auch statt. Es gibt keine Paarbildung. Schließlich sind in Abbildung 31 c zwei Elektronen dargestellt, die eine Zusatzenergie besitzen, so

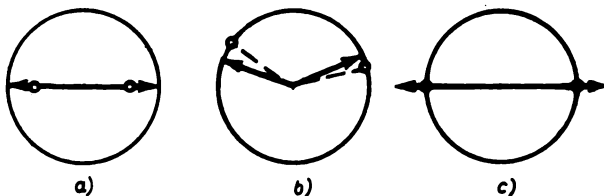


Abb. 31

daß ihre Impulse außerhalb der Fermi-Kugel liegen. Die Anziehung bringt sie in freie Zustände auf der Oberfläche (kleine Kreise) zurück, und sie fliegen auseinander. Die Zusatzenergie ist gerade die Paarbildungsenergie. Um das Paar zu zerreißen, muß man ihm eine endliche Energie von der Größenordnung 2 bis 3 K zuführen. Wir drücken hier die Energie anschaulichkeitshalber in der Temperaturskala aus, um verständlich zu machen, warum die Supraleitung bei so niedrigen Temperaturen auftritt.

Wieso führt die Existenz von Paaren zur Supraleitung? Weil immer nur ein Partner des Paares mit einem Phonon zusammenstößt. Bei niedriger Temperatur ist die Energie des Phonons klein, etwa  $\Theta$ , und es wird kein Paar auseinandergerissen. Das Pauli-Verbot läßt keine Plätze für den Übergang der Paare frei, und das Paar bleibt erhalten. Im supraleitenden Zustand bilden die Elektronen ein einheitliches Kollektiv, das von einzelnen Zusammenstößen nicht zerstört werden kann.

Wenn im Metall ein Strom fließt, haben die Partner der Cooper-Paare keine genau entgegengesetzten, sondern gegenüber einem Winkel von  $180^\circ$  etwas abweichende Impulse. Es ergibt sich ein kleiner resultierender Impuls in der Stromrichtung. Die Paare verschieben sich auf der Fermi-Oberfläche nach und nach, aber nicht so sehr wie in Abbildung 31 b, so daß das Paar zusammenbleibt. Zum Zerreißen des Paares ist es notwendig, daß die Komponente des Impulses längs der Verbindungslinie der Elektronen (die Horizontale auf den Abb. 31 a, b, c) einen bestimmten endlichen Zuwachs erhält

und auf einen freien Zustand fällt. Wenn der Winkel zwischen den Impulsen nahe  $180^\circ$  bleibt, liegen die kleinen Kreise auf den Abbildungen nicht auf der Fermi-Oberfläche wie in Abbildung 31 b, sondern innerhalb, wie in Abbildung 31 a. Der Zustand beim Fließen des Stromes ist stabil gegenüber den Zusammenstößen mit den Phononen, da es keine freien Plätze oder Quantenzustände für den Übergang beider Partner des Paares nach dem Zerreißen gibt. Wie bereits gesagt, ist die Supraleitfähigkeit ein kollektiver Zustand des gesamten Metalls, der durch den Zusammenstoß mit einem einzelnen Phonon nicht zerstört werden kann. Der Strom gibt seine Energie nicht an das Gitter ab, d. h., er gibt keine Joulesche Wärme ab und fließt unendlich lange. Die Metalle, bei denen die elektrostatische Abstoßung die Anziehung überwiegt, zeigen keine Supraleitung.

Zur Bestimmung der Ladung der Stromträger in Supraleitern sind direkte Versuche gemacht worden. Der erhaltene Wert ist doppelt so groß wie die Ladung eines Elektrons, was die Existenz der Paare direkt beweist. Insgesamt kann gesagt werden, daß die dargelegte Theorie der Supraleitfähigkeit gut mit dem Experiment übereinstimmt. Nach dieser Erklärung der Supraleitung verblieben in der anorganischen Natur keine atomaren Erscheinungen, die nicht eine qualitative Erklärung erhalten hätten. Heute liegen die prinzipiell ungelösten Probleme der Physik im Bereich des Atomkerns und der Elementarteilchen. Es ist anzunehmen, daß eine erfolgreiche Bewältigung der dort liegenden Schwierigkeiten ihrerseits auch die statistische Physik bereichern wird.

