

W. MACKE

THERMODYNAMIK
UND
STATISTIK

EIN LEHRBUCH DER THEORETISCHEN PHYSIK



7

THERMODYNAMIK UND STATISTIK

EIN LEHRBUCH DER THEORETISCHEN PHYSIK

VON

PROF. DR. WILHELM MACKE

DIREKTOR DES INSTITUTS FÜR THEORETISCHE PHYSIK
AN DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT DRESDEN

MIT 106 ABBILDUNGEN



LEIPZIG 1962

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
GEEST & PORTIG K.-G.

VORWORT

Dieses Buch gehört zu einer sechsbändigen Gesamtdarstellung der Theoretischen Physik, die die Bände „Teilchen“, „Wellen“, „Quanten“, „Felder“, „Statistik“ und „Relativität“ (zitiert als T, W, Q, F, S, R) umfaßt. Es enthält eine in sich abgeschlossene Darstellung der Thermodynamik und Statistik, zu deren Verständnis allgemeine Kenntnisse der Teilchenmechanik [T 1 bis T 4] erforderlich sein dürften. Die Darstellung der Wärmeleitung, Kapitel [12], setzt darüber hinaus eine gewisse Erfahrung in der Feldbeschreibung voraus, die man sich in der Kontinuumsmechanik [T 44, T 7 und T 8] oder beim Studium der Ausbreitungsvorgänge von Wellen [W] erwirbt. Grundsätzliches zu den Methoden der Wissensvermittlung, zum Aufbau und zur Anordnung des Stoffs wurde bereits im Vorwort des ersten Bandes [T], besprochen und gilt sinngemäß auch hier.

Teil [1] enthält die elementaren Voraussetzungen für die anschließende Darstellung strengerer Theorien: präzise Definitionen für Temperatur und Wärme, die Wärmeleitung, die Zustandsgleichungen und elementare gaskinetische Grundbegriffe, deren Kenntnis zum qualitativ anschaulichen Verständnis thermodynamischer Vorgänge wichtig ist. Im zweiten Teil wird die Theorie der phänomenologischen Thermodynamik entwickelt. Sie umfaßt als wesentlichsten Inhalt die drei Hauptsätze der Thermodynamik. Besonderes Gewicht muß auf das Studium der Kapitel [21] und [24] gelegt werden. Das erstere, in dem genaue Definitionen aller thermodynamischen Größen gegeben werden, trägt zur größeren begrifflichen Klarheit bei. Das letztere behandelt den Entropiesatz, dessen Verständnis der Schlüssel zum Verständnis der gesamten Thermodynamik schlechthin ist.

In Teil [3] werden zusammengesetzte Systeme behandelt, deren thermodynamisches Gleichgewicht im allgemeinen durch Variation der Entropie oder der Freien Enthalpie beschrieben wird. Teil [4] umfaßt die statistische Theorie und liefert somit die atomare Begründung der phänomenologischen Theorie. Eine solche Begründung gelingt beim Energiesatz für alle Systeme der „klassischen“ Physik, beim Entropiesatz nur für solche der klassischen Mechanik (Versagen bei elektromagnetischer Strahlung) und beim NERNSTschen Wärmesatz schließlich für überhaupt keine klassischen Systeme. So liefern die Hauptsätze allein bereits die wichtigsten Hinweise auf eine Quantenstatistik, der das letzte Kapitel [47] über Gasentartung gewidmet ist.

Zum Gesamtverständnis des Buches ist die Kenntnis derjenigen Abschnitte besonders wichtig, deren Abschnittsnummern, wie [111], [113], [121], . . . , im Inhaltsverzeichnis fettgedruckt sind. Soweit wie irgend möglich, wurden konventionelle Formelzeichen verwendet. Jeder extensiven Größe A (große Buchstaben) läßt sich eine auf die Masse M bezogene Größe, die spezifische Größe, $a = A/M$ und eine auf die Menge Z bezogene Größe, die molare Größe, $a = A/Z$ zuordnen. Partielle molare Größen a werden senkrecht und fett gedruckt. Im Sinne dieser Schreibweise wird für die absolute Temperatur als intensive Größe zwar das von der Literatur her übliche große T verwendet, aber entsprechend klein gedruckt.

Das fertige Manuskript und auch die Korrekturen wurden von Herrn H. WONN bearbeitet, dem ich an dieser Stelle besonders herzlich danke. Ihm wie auch den Herren G. BESSNER, G. DIENER und G. LEHMANN danke ich für zahlreiche interessante Anregungen und Hinweise sowie für die sorgfältige Hilfe beim Lesen der Korrekturen, an dem sich freundlicherweise auch die Herren M. BERNDT, M. BRUSBERG, A. PFITZNER und H. RÖLL beteiligt haben. Die meisten Abbildungen wurden wieder von Herrn B. PEGEL angefertigt. Der Akademischen Verlagsgesellschaft und dem Leipziger Druckhaus sei für ihre aufgeschlossene Zusammenarbeit gedankt.

Dresden, den 10. Januar 1962

WILHELM MACKE

INHALT

1. Vorbetrachtungen	1
11 <i>Temperatur und Wärme</i>	1
111 Temperaturskala	1
112 Temperatenausgleich	4
113 Erhaltung der Wärme	5
12 <i>Wärmeleitung</i>	8
121 Temperatenausgleich durch Wärmeleitung	8
122 Wärmebilanz im Raum	10
123 Wärmediffusionsgleichung	12
124 Eigenschaften der homogenen Diffusionsgleichung	13
125 Temperaturwellen	18
126 Wärmeausbreitung im Stab	19
127 Temperatenausgleich im Raum	24
128 Wärmeübertragung durch Konvektion	27
13 <i>Zustandsgleichungen</i>	30
131 Ideales Gas, spezifische und molare Größen	30
132 VAN-DER-WAALSSches Gas	33
133 Flüssigkeiten	38
134 Festkörper	39
135 Sonstige Materialgleichungen der Physik	40
136 Zustandsänderungen	42
14 <i>Gaskinetische Grundbegriffe</i>	44
141 Zustandsgleichung und Temperatur	44
142 Energie und Wärmekapazität	46
143 Virialsatz von CLAUDIUS	49
144 Wahrscheinlichkeit und mittlerer Meßwert	51
145 Geschwindigkeitsverteilung im Gas	54
146 Mittlere freie Weglänge	58
147 Transportphänomene	60
148* Geschwindigkeitsabhängigkeit des Wirkungsquerschnitts	63
2. Die Hauptsätze der Thermodynamik	65
21 <i>Begriffssystem der Thermodynamik</i>	65
22 <i>Innere Energie eines Systems</i>	69
221 Allgemeines Energieprinzip	69
222 Der I. Hauptsatz der Thermodynamik	72
223 Kompressionsarbeit und GAY-LUSSACScher Versuch	76
224 Atomistische Betrachtung der Kompression	79

225	Energie idealer Gase	80
226	Gemisch idealer Gase	82
227	Energie des VAN-DEE-WAALSSchen Gases	83
228	Magnetisierbare Substanzen	84
23	<i>Energiesatz bei Zustandsänderungen</i>	88
231	Wärmekapazitäten als Zustandsgrößen	89
232	Enthalpie bei isobaren Prozessen	93
233	Zustandsänderungen an magnetisierbaren Substanzen	95
234	JOULE-THOMSON-Versuch	97
235	Die LINDESche Luftverflüssigungsmaschine	99
236	Chemische Reaktionen	100
237	Berechnung der Schallgeschwindigkeit	105
238	Adiabatische Zustandsänderungen	107
24	<i>Entropiesatz</i>	110
241	Adiabatparameter	110
242	CARNOTScher Kreisprozeß	113
243	Der II. Hauptsatz der Thermodynamik	115
244	Entropie als Zustandsgröße	118
245	Numerische Berechnung der Entropie	121
25	<i>Folgerungen aus dem zweiten Hauptsatz</i>	124
251	Zustandsgleichung und innere Energie	125
252	Magnetisierung und innere Energie	128
253	Magnetostriktion	130
254	Thermodynamische Temperaturskala	131
255	Dampfdruckformel	132
256*	STEFAN-BOLTZMANNSches Gesetz	135
26	<i>Irreversible Zustandsänderungen in abgeschlossenen Systemen</i>	137
261	Entropiezunahme bei Temperatursausgleich	137
262	Entropiebilanz im Wärmestrom	139
263	Irreversible Gasexpansion	140
264	Zur statistischen Deutung der Entropie	141
265	Entropieänderung bei Reibung	143
266	Allgemeines Kriterium für Irreversibilität	143
27	<i>Absoluter Nullpunkt der Temperatur</i>	146
271	Freie Energie	146
272	NERNSTscher Wärmesatz	147
273	Verhalten der Zustandsgrößen bei verschwindender Temperatur	148
274	Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunkts	151
275	Bestimmung der Freien Energie	152
8.	Thermodynamische Systeme	154
31	<i>Das thermodynamische Gleichgewicht</i>	154
311	Die allgemeine Gleichgewichtsbedingung	154
312	Vollständige Beschreibung der Gleichgewichtszustände	155

313	Thermodynamische Potentiale	157
314	Systeme mit weiteren Freiheitsgraden	158
315	Gleichgewichtsberechnung durch Variation	160
32	<i>Gleichgewicht zusammengesetzter Systeme</i>	163
321	Temperatur- und Druckausgleich	163
322	Substanz im Kraftfeld	167
323	Zwei Aggregatzustände im Gleichgewicht	169
324	Mehrere Aggregatzustände im Gleichgewicht	172
325	Ideale Gemische	174
326	GIBBSsche Phasenregel	177
33	<i>Chemische Reaktionen</i>	180
331	Chemisches Gleichgewicht	180
332	Massenwirkungsgesetz	182
333	Einfache chemische Reaktionen	184
34	<i>Verdünnte Lösungen und Elektrolyte</i>	186
341	Osmotischer Druck	186
342	Gefrierpunktserniedrigung bei Lösungen	188
343	Chemische Reaktionen in galvanischen Elementen	189
344	Ionenwechselwirkung in Elektrolyten	192
345	Chemisches Gleichgewicht in Elektrolyten	195
346	Gefrierpunktserniedrigung von Elektrolyten	196
35	<i>Theorie der Lösungen</i>	197
351	Partielle molare Größen a_1	197
352	Zusammenhang zwischen den a_1	199
353	Volumen einer binären Lösung	200
4.	<i>Statistische Mechanik</i>	202
41	<i>Wahrscheinlichkeit und Statistik</i>	202
411	Zielsetzung der statistischen Mechanik	202
412	Statistische Mittelwerte	204
413	Mittlere quadratische Schwankung	206
414	Wahrscheinlichkeit einer Punktverteilung	208
415	Volumen einer vieldimensionalen Kugel	210
416	Rechnen mit großen Zahlen	212
417	GAUSSsche Wahrscheinlichkeitsverteilung	213
42	<i>Statistik im mechanischen Phasenraum</i>	215
421	Harmonischer Oszillator im Phasenraum	216
422	Statistische Behandlung des harmonischen Oszillators	217
423	Mechanisches System im Phasenraum	220
424	Mechanische Gesamtheiten	223
43*	<i>Entstehung stationärer Zustände</i>	228
431	Modellüberlegungen	228
432	BOLTZMANNsche Wahrscheinlichkeit	229

433	Statistische Definition der Entropie	232
434	Zeitablauf der Entropie	234
435	Quasistationärer Endzustand	237
44	<i>Das stationäre Gleichgewicht</i>	238
441	Stationäre Gesamtheiten	239
442	Mikrokanonische Gesamtheit	241
443	Kanonische Gesamtheit	243
444	Zustandssumme als Rechenhilfe	247
445	Der I. Hauptsatz der Thermodynamik	250
446	Der II. Hauptsatz der Thermodynamik	252
447*	Der III. Hauptsatz der Thermodynamik	255
45	<i>Einfache Anwendungen</i>	259
451	Gleichverteilung der kinetischen Energie	260
452	Energieschwankungen	261
453	Geschwindigkeitsverteilung	262
454	Barometrische Höhenformel	264
455	Paramagnetische Substanzen	265
46	<i>Der gasförmige Aggregatzustand</i>	267
461	MAXWELL-BOLTZMANNsche Statistik	267
462	Einatomiges ideales Gas	269
463	Systeme mit molekularer Wechselwirkung	270
464	Reales Gas bei schwacher Wechselwirkung	273
465	Berechnung der höheren Virialkoeffizienten	275
47	<i>Gasentartung</i>	280
471	Thermodynamik von Systemen mit veränderlicher Teilchenzahl	280
472	Die großkanonische Gesamtheit	283
473	Zustandssumme der großkanonischen Gesamtheit	286
474	MAXWELL-BOLTZMANN-Statistik	288
475	BOSE-EINSTEIN-Statistik	290
476	Kondensation des BOSE-EINSTEIN-Gases	291
477	FERMI-DIRAC-Statistik	293
478	Nullpunktenergie des FERMIGases	295
479	Energie des FERMIGases bei tiefen Temperaturen	296
	Lösungen zu den Übungsaufgaben	301
	Verzeichnis der verwendeten Formelzeichen	327
	Sach- und Namenverzeichnis	330
	Literaturhinweise für weiterführende Studien	335
	Naturkonstanten. Atomare Einheiten	336

1 Vorbetrachtungen

11 Temperatur und Wärme

Zusammenfassung: In der Thermodynamik treten zu den mechanischen Grundgrößen Länge, Zeit und Masse zwei neue hinzu, Temperatur und Wärme. Die Temperatur wird durch eine geeignete Meßvorschrift eingeführt. Die Temperaturskala des idealen Gasthermometers besitzt den Vorteil, von physikalischen Eigenschaften spezieller Substanzen unabhängig zu sein. $\delta Q = Mc \delta r$ wird als die bei Temperaturerhöhung δr einer Masse M zugeführte Wärmemenge bezeichnet. Diese spezifische Wärmekapazität c erhält für Wasser den willkürlichen Zahlenwert 1 und für andere Substanzen Werte, die experimentell durch Vergleich bestimmt werden müssen. Beim Temperatenausgleich zweier oder mehrerer Substanzen wird die Mischtemperatur \bar{r} durch die Forderung bestimmt, daß die Wärmemenge bei diesem Vorgang eine Erhaltungsgröße ist.

111 Temperaturskala

Da die Physik eine Lehre vom Messen und Rechnen mit physikalischen Größen ist, hat man sich in jedem ihrer Teilgebiete zunächst Rechenschaft darüber abzulegen, welches die in diesem Gebiet wichtigsten physikalischen Größen sind, wie man sie mißt und mathematisch darstellt. Insbesondere hat man, was nicht ganz ohne Willkür möglich ist, Grundgrößen und abgeleitete Größen zu unterscheiden. In der Mechanik werden im allgemeinen Länge, Zeit und Masse als Grundgrößen betrachtet. Sie werden in m (Meter), s (Sekunde) und kg (Kilogramm) gemessen. In der Elektrodynamik tritt zu diesen Grundgrößen noch eine vierte hinzu, die elektrische Ladung, gemessen in C (Coulomb). Auch in der Thermodynamik treten zu den Grundgrößen der Mechanik weitere hinzu, nämlich Temperatur und Wärme. Zunächst wird der Temperaturbegriff von der Anschauung her übernommen, präzisiert und schließlich als meßbare Größe durch eine Vorschrift definiert, die uns in prinzipiell jeder Situation ermöglicht, Temperaturen zu messen.

Unseren Sinnesempfindungen unmittelbar zugänglich ist ein qualitatives Gefühl für Wärme und Kälte, das wir beim Anfassen eines Körpers empfinden. Es ermöglicht uns, verschieden warme Körper in eine Reihenfolge zu bringen, bei der links neben jedem Körper ein kälterer und rechts von ihm ein wärmerer steht. Ordnen wir den einzelnen Körpern je eine Zahl ϑ zu und verwenden für wärmere Körper größere, für kältere Körper kleinere Zahlen, so erhalten wir mit

$$\text{kalt} \dots \vartheta_1 < \vartheta_2 < \vartheta_3 < \dots \text{warm} \quad (1)$$

eine einparametrische Darstellung unserer Sinnesempfindung für warm und kalt. Den Parameter ϑ nennen wir die Temperatur. Wir können ihn Gasen, Flüssig-

keiten und Festkörpern zuordnen. Die Temperatur ist eine momentane Substanz-eigenschaft, die im übrigen durch äußere Bedingungen bestimmt wird. Der Hinweis auf die Einparametrigkeit des Temperaturbegriffs ist durchaus wichtig: Zum Beispiel lassen sich unsere Sinnesempfindungen für die räumliche Vorstellung oder für Farben nicht ohne weiteres einparametrig darstellen.

Der in (1) eingeführte Temperaturbegriff ist noch insofern willkürlich, als neben ϑ auch jede monoton mit ϑ wachsende Funktion $f(\vartheta)$ die gleichen Eigenschaften wie (1) besitzt. Hierin liegt eine Möglichkeit zur zweckmäßigen Wahl von Temperaturskalen. Man wird im allgemeinen nur solche Temperaturskalen verwenden, die entweder experimentell leicht zugänglich sind oder aber die Eigenschaft besitzen, physikalischen Gesetzen, in denen ϑ vorkommt, eine möglichst einfache Form zu geben. Unsere Sinnesempfindung für warm und kalt ist nicht die einzige Wirkung der Temperatur ϑ einer Substanz. Vielmehr ändern sich die meisten ihrer physikalischen Eigenschaften mit der Temperatur ϑ . Soweit diese Eigenschaften einer Messung zugänglich sind, eignen sie sich auch zur indirekten Messung der Temperatur und damit gleichzeitig zur Festlegung geeigneter Temperaturskalen.

Ein in der Praxis viel verwendetes Gerät zur Messung von Temperaturen ist das **Quecksilberthermometer**. Bei ihm wird die Eigenschaft des Quecksilbers ausgenutzt, sich mit zunehmender Temperatur auszudehnen. Diese Eigenschaft besitzen auch die meisten Flüssigkeiten (Ausnahme H_2O unterhalb von $4^\circ C$). Entsprechend Abb. 111.1 verwenden wir einen Flüssigkeitsbehälter, in dem die Flüssigkeit mit zunehmender Temperatur aufsteigt. Eispunkt und Siedepunkt des Wassers werden mit $\vartheta = 0$ bzw. $\vartheta = 100$ bezeichnet und in Grad Celsius ($^\circ C$) gemessen. (Temperaturdifferenzen werden einfach in Grad (grd) angegeben.) Die dazwischen liegenden Temperaturen werden mit einer linearen Skala gemessen. Dadurch ist eine spezielle Temperaturskala definiert, die Quecksilberskala. Sie ist so eingeführt, daß zwischen dem Quecksilbervolumen V und der Temperatur ϑ zwangsläufig der Zusammenhang

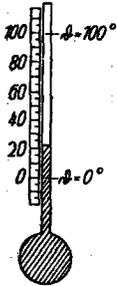


Abb. 111.1.
Flüssigkeitsthermo-
meter

$$V = V_0 [1 + \alpha \vartheta] \quad (2)$$

besteht. V_0 ist das gewählte Flüssigkeitsvolumen bei $\vartheta = 0^\circ C$. Die Konstante α beschreibt eine Materialeigenschaft des Quecksilbers, nämlich seine relative Volumenvergrößerung pro grd. Diese Bedeutung ist bei Auflösung von (2) nach $\alpha = (V - V_0)/V_0 \vartheta$ leicht zu erkennen. Die Quecksilberskala hat den Vorteil leichter Realisierbarkeit, aber den Nachteil, daß bei ihr die spezielle Substanzeigenschaft α des Quecksilbers zur Definition von einem sehr allgemeingültigen Begriff, nämlich dem der Temperatur ϑ , herangezogen wird. Konstruiert man ein Thermometer mit einer anderen Flüssigkeit als Quecksilber, so tritt dort eine andere Größe α' an die Stelle von α , die im allgemeinen bei verschiedenen Temperaturen ϑ nicht einmal den gleichen Wert besitzt. Die hier

gewählte Temperaturskala ist also nur beim Quecksilber selbst linear (und zwar per definitionem!), bei anderen Substanzen hingegen nicht.

Auf eine andere Möglichkeit zur Messung von Temperaturen führt uns das **Gasthermometer** von Abb. 111.2. Ein Zylinder ist mit irgendeinem Gas gefüllt. Sein oberes Ende wird durch einen beweglichen Kolben abgeschlossen, der durch ein Gewicht belastet wird. Mit zunehmender Erwärmung des Gases steigt der Kolben an. Auch beim Gas findet also eine Volumenvergrößerung mit wachsender Temperatur statt, die zur Einführung einer Temperaturskala und damit zur Messung von Temperaturen verwendet werden kann. Führen wir auch hier eine lineare Skala ein, so besteht zwischen dem Volumen V des Gases und seiner Temperatur ϑ wieder der Zusammenhang (2) mit α als einer nun für das Gas charakteristischen Konstanten. Der prinzipielle Vorteil beim Gasthermometer aber besteht darin, daß sich die hier auftretende Größe α , wie die Experimente zeigen, bei den verschiedensten Gasen nur sehr wenig unterscheidet. Macht man den durch das Gewicht in Abb. 111.2 regulierbaren Gasdruck verschwindend klein, so wird α erfahrungsgemäß sogar völlig substanzunabhängig und besitzt bei allen Gasen den gleichen Wert $\alpha = 1/273,2$ grad. Ein Gas, das sich in einem Zustand mit verschwindendem Außendruck und damit gleichzeitig in großer Verdünnung befindet, wird als ideales Gas bezeichnet. Es besitzt, wie die weitere Theorie zeigen wird, besonders einfache und übersichtliche thermodynamische Eigenschaften.



Abb. 111.2.
Schema des
Gasthermo-
meters

Die durch Gleichung (2) beim Gasthermometer definierte Temperaturskala ist also unabhängig von speziellen Materialeigenschaften einzelner Substanzen und daher hinreichend allgemein definiert. Nach leichter Umformung geht Gleichung (2) in

$$V = V_0 \alpha [\alpha^{-1} + \vartheta] = A [273,2 \text{ grad} + \vartheta] \equiv A \tau \quad (3)$$

über. Hier ist mit

$$\tau \equiv 273,2 \text{ grad} + \vartheta \quad \tau \geq 0 \quad (4)$$

die absolute Gastemperatur τ eingeführt. Sie wird zum Unterschied von ϑ in Grad Kelvin ($^{\circ}\text{K}$) gemessen und kann entsprechend (3) nur positiv sein, weil das Gas bei $\tau = 0$ bereits das Volumen $V = 0$ erreichen würde. Diese hier als absolute Gastemperatur definierte Größe τ stimmt, wie sich noch in [254] herausstellen wird, mit der Temperatur einer viel allgemeingültigeren Skala überein, die völlig unabhängig von der speziellen Art der Temperaturmessung ist. Sie kann erst beim weiteren Ausbau der Theorie angegeben werden und wird als thermodynamische Temperaturskala bezeichnet. Die in (3) noch auftretende Konstante A ist mehr zufälliger Art. Sie hängt von der im Zylinder vorhandenen Gasmenge und dem druckerzeugenden Kolbengewicht ab. Mißt man die Volumenausdehnung des Quecksilbers mit einem idealen Gasthermometer, so entsteht die empi-

rische Formel

$$V = V_0 [1 + 1,820 \cdot 10^{-4} (\vartheta/^\circ\text{C}) + 8 \cdot 10^{-9} (\vartheta/^\circ\text{C})^2]. \quad (5)$$

Sie zeigt, daß die Quecksilberskala eine zwar gute Näherung darstellt, aber doch bei Temperaturen um 50°C eine Abweichung von $0,1$ grad nach unten aufweist.

Nachdem zunächst die zur Messung einer Temperatur prinzipiell geeigneten Apparate beschrieben wurden, bleibt noch einiges zur Temperaturmessung selbst zu sagen. Erfahrungsgemäß stellt ein Thermometer beim Anlegen an den zu messenden Gegenstand seinen endgültigen Skalenwert nicht sofort ein, sondern erst nach einiger Zeit, bis nämlich das Thermometer die Temperatur der zu messenden Substanz angenommen hat. Beide befinden sich in diesem Endzustand in einem Gleichgewicht, das als **thermodynamisches Gleichgewicht** bezeichnet wird. Die Existenz eines solchen thermodynamischen Gleichgewichts ist Voraussetzung dafür, daß der Begriff Temperatur überhaupt einen physikalischen Sinn besitzt. Diese Voraussetzung ist z. B. nicht erfüllt, wenn man ein Thermometer der direkten Sonnenbestrahlung aussetzt. Das Meßergebnis „ 40°C in der Sonne“ besagt lediglich, daß die mittlere Temperatur der Thermometerflüssigkeit unter der Einwirkung der Sonnenstrahlung und mehr oder weniger zufälligen Einflüssen, die nicht nur von der umgebenden Luft, sondern auch von der Größe und Farbe des Thermometers abhängen, zufällig gerade 40°C betragen hat.

112 Temperatúrausgleich

Bei der Temperaturbeobachtung von Substanzen aller Art in verschiedenen Anordnungen stellt sich heraus, daß die Temperaturen t nicht immer konstant bleiben, sondern sich ausgleichen, sobald sich zwei Substanzen im direkten oder indirekten Kontakt miteinander befinden. Die den Kontakt vermittelnden Substanzen heißen **Wärmeleiter oder Wärmeisolatoren**, je nachdem, ob sie einen solchen Temperatúrausgleich sehr rasch oder nur sehr langsam ermöglichen. Ohne besondere Maßnahmen nehmen alle Substanzen nach hinreichend langer Zeit die Temperatur ihrer Umgebung an. Im weiteren betrachten wir daher Substanzen, die gegen ihre Umgebung hinreichend wärmeisoliert sind (Kochkiste!), so daß ein solcher Ausgleich in der Beobachtungszeit praktisch nicht stattfinden kann. Dann bringen wir solche wärmeisolierten Substanzen verschiedener Temperatur in Wärmekontakt miteinander und beobachten die stattfindenden Temperaturänderungen im Detail.

Die Temperaturen von zwei betrachteten Substanzen seien $t_1 > t_r$. Nachdem wir sie in Kontakt miteinander gebracht und hinreichend lange gewartet haben, bis sich ein **neues thermodynamisches Gleichgewicht** eingestellt hat, beobachten wir die Endtemperatur \bar{t} . Dabei stellt sich heraus, daß stets

$$t_1 > \bar{t} > t_r \quad (1)$$

für die Endtemperatur \bar{t} gilt.

Entsprechend Abb. 112a bis c beobachten wir zunächst zwei gleiche Mengen der gleichen Substanz. Als **Mischtemperatur** \bar{T} stellen wir gemäß

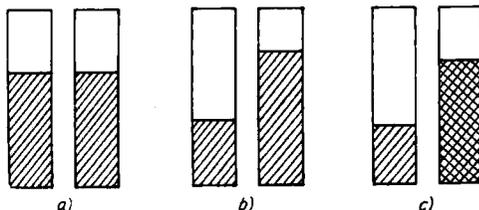
$$\bar{T} = \frac{T_1 + T_2}{2} \quad (2)$$

den arithmetischen Mittelwert fest. Nun bringen wir verschiedene Mengen M_1 und M_2 der gleichen Substanz zusammen und beobachten als Mischtemperatur

$$\bar{T} = \frac{M_1 T_1 + M_2 T_2}{M_1 + M_2}, \quad (3)$$

einen Ausdruck, der ebenfalls die Bedingung (1) erfüllt und so ähnlich aufgebaut ist wie der Schwerpunkt zweier Punktmassen. Sind die Massen M_1 und M_2 gleich

Abb. 112. Temperatenausgleich
a) gleiche Mengen
b) verschiedene Mengen
gleicher Substanzen
c) verschiedene Substanzen



groß, so ergibt sich wieder $(T_1 + T_2)/2$. Überwiegt z. B. M_1 , so liegt die Mischtemperatur näher bei T_1 . In der Grenze M_1 bzw. $M_2 \rightarrow 0$ wird $\bar{T} = T_1$ bzw. T_2 .

Schließlich beobachten wir den **Temperatenausgleich zwischen verschiedenen Substanzen** entsprechend Abb. 112c, indem wir z. B. eine bestimmte Menge M_1 Kupfer der Temperatur T_1 in ein Gefäß werfen, in dem sich die Menge M_2 Wasser bei der Temperatur T_2 befindet. Die Mischtemperatur stimmt mit Gleichung (3) nicht überein. Es stellt sich vielmehr heraus, daß wir, um die Mischtemperatur \bar{T} von (3) zu erhalten, elfmal so viel Kupfer benötigen, wie diese Gleichung vorschreibt. Eine entsprechende Korrektur von (3) würde darin bestehen, M_1 in (3) durch $M_1 c_1$ mit $c_1 = 1/11$ zu ersetzen, weil dann wegen $11 c_1 = 1$ bei der elffachen Kupfermenge die beobachtete Mischtemperatur (3) herauskommt. Die in diesem Sinne verallgemeinerte Form lautet

$$\bar{T} = \frac{M_1 c_1 T_1 + M_2 c_2 T_2}{M_1 c_1 + M_2 c_2}. \quad (4)$$

Sie enthält neben den Mengen der beteiligten Substanzen noch charakteristische Zahlen c_1 und c_2 , die für jede Substanz experimentell zu ermitteln sind. Für Wasser wird willkürlich der Zahlenwert $c = 1$ festgesetzt.

113 Erhaltung der Wärme

Um zu einem vertieften Verständnis des Gesetzes (112.4) für den Temperatenausgleich zu gelangen, führen wir einen weiteren physikalischen Begriff, den der **Wärmemenge**

$$Q \equiv M c T \equiv C T, \quad (1)$$

**

ein. Diese Definition hat nur provisorische Bedeutung und wird weiter unten in (7) durch eine präzisere ersetzt. Außerdem wird für die Wärmemenge (oder kurz: Wärme) die Maßeinheit $[Q] = \text{kcal}$ (Kilokalorie) eingeführt. Sie ist definiert als diejenige Wärmemenge, welche man einem Kilogramm Wasser zuführen muß, um seine Temperatur um 1 grd zu erhöhen. Die Wärmemenge Q ist, wie sich sogleich herausstellen wird, eine „Substanz“ in folgendem Sinne: Sie ist räumlich verteilt und kann ihre Verteilung (und damit die Temperatur) ändern, bleibt dabei aber als Ganzes erhalten.

C in (1) wird als **Wärmekapazität** der Substanz bezeichnet, denn diese Größe beschreibt nach (1) das Fassungsvermögen der Substanz an Wärme Q bei gegebener Temperatur T . Die auf die Masseneinheit bezogene Größe $c = C/M$ heißt spezifische Wärmekapazität (vielfach kurz: spezifische Wärme). Die Dimensionen von C und c sind somit:

$$[C] = \text{kcal/grd} \qquad [c] = \text{kcal/grd kg.} \qquad (2)$$

Größen wie $c = C/M$, die auf die Masseneinheit der Substanz bezogen sind, werden künftig ganz allgemein „spezifisch“ genannt und durch kleine Buchstaben gekennzeichnet.

Die gesamte Wärmemenge zweier Substanzen mit den Temperaturen T_1 und T_r setzt sich aus

$$Q_1 = M_1 c_1 T_1 \quad \text{und} \quad Q_r = M_r c_r T_r \qquad (3)$$

zusammen. Beim Temperatúrausgleich gehen T_1 und T_r in die Mischtemperatur \bar{T} über, so daß die Wärmemenge nach dem Temperatúrausgleich aus

$$\bar{Q}_1 = M_1 c_1 \bar{T} \quad \text{und} \quad \bar{Q}_r = M_r c_r \bar{T} \qquad (4)$$

besteht. Unsere eingangs erhobene Forderung, daß die Wärmemenge eine Erhaltungsgröße beim Temperatúrausgleich sein soll, führt hier auf die Gleichung

$$\boxed{\bar{Q}_1 + \bar{Q}_r = Q_1 + Q_r.} \qquad (5)$$

Beim Einsetzen von (3) und (4) in (5) entsteht

$$(M_1 c_1 + M_r c_r) \bar{T} = M_1 c_1 T_1 + M_r c_r T_r \qquad (6)$$

als Bedingungs-gleichung für die Mischtemperatur, die beim Auflösen nach \bar{T} die frühere Formel (112.4) ergibt, also das empirisch bestätigte Gesetz für den Temperatúrausgleich.

Damit ist gezeigt, daß die in (1) eingeführte Wärmemenge Q tatsächlich eine Erhaltungsgröße beim Temperatúrausgleich ist. Spätere Überlegungen in [222] und [232] werden zeigen, daß sich diese Auffassung von der Wärme als Erhaltungsgröße nur sehr bedingt aufrechterhalten läßt. Sie gilt nur unter ganz bestimmten Voraussetzungen. Reibungsvorgänge, bei denen Wärme erzeugt wird, wie auch bestimmte Änderungen von Volumen und Druck, bei denen Wärme in Arbeit überführt wird, müssen einstweilen aus der Betrachtung ausgeschlossen werden.

Genauere Messungen zeigen, daß die Wärmekapazität auch von der jeweiligen Temperatur abhängt, so daß die ursprüngliche Definition (1) der Wärmemenge nur für kleine Temperaturdifferenzen δT in der Form

$$\delta Q = C(T) \delta T = M c(T) \delta T \quad (7)$$

aufrechterhalten werden kann. δQ wird hier als diejenige Wärmemenge definiert, welche erforderlich ist, um eine Substanz der Masse M mit der spezifischen Wärme $c(T)$ von der Temperatur T auf $T + \delta T$ zu bringen. Die Temperaturdifferenz δT muß dabei jeweils so klein gewählt werden, daß die spezifische Wärme $c(T)$ im Intervall δT als konstant angesehen werden kann. Die Auflösung von (7) nach C bzw. c ergibt

$$C = \frac{\delta Q}{\delta T} \qquad c = \frac{1}{M} \frac{\delta Q}{\delta T} \quad (8)$$

In dieser Gleichung tritt das Verhältnis von δQ zu δT auf, ein Ausdruck, der zunächst lediglich das Verhältnis zweier kleiner Größen darstellt und nur dann als Differentialquotient angesehen werden kann, wenn sich eine Funktion

$$Q(T) = M \int_{T_0}^T c(T') dT' \quad (9)$$

wirklich eindeutig angeben läßt. Unter den im letzten Absatz gemachten Einschränkungen ist das hier tatsächlich der Fall. Später, bei der Betrachtung allgemeinerer Prozesse, ist es nicht mehr möglich.

Bei temperaturabhängiger spezifischer Wärme wird die Wärmemenge Q durch (9) anstatt (1) beschrieben. Für die Mischtemperatur zweier Substanzen tritt dann als **Bestimmungsgleichung**

$$M_1 \int_{T_0}^{T_1} c_1(T) dT + M_r \int_{T_0}^{T_r} c_r(T) dT = M_1 \int_{T_0}^{\bar{T}} c_1(T) dT + M_r \int_{T_0}^{\bar{T}} c_r(T) dT \quad (10)$$

an die Stelle von (6). Diese Gleichung läßt sich auch in der vereinfachten Form

$$M_1 \int_{\bar{T}}^{T_1} c_1(T) dT = M_r \int_{T_r}^{\bar{T}} c_r(T) dT \quad (11)$$

schreiben. Hier steht links die von M_1 abgegebene und rechts die von M_r abgenommene Wärme. Diese Darstellung erhält man aus (10) unabhängig von der speziellen Wahl der unteren Integrationsgrenze T_0 . Die (gemeinsame) Anfangstemperatur T_0 in (10) und entsprechend auch in (9) kann daher beliebig gewählt werden.

Übungsaufgaben

- 11.1. Quecksilber befolgt zwischen 0°C und 100°C die Gleichung (111.5). Wie groß ist der maximale Fehler bei Temperaturmessung mit linearer Skala, die bei 0°C und 100°C geeicht wurde?
- 11.2. In ein mit Wasser ($M_1 = 0,8\text{ kg}$, $x_1 = 15^\circ\text{C}$) gefülltes isoliertes Kalorimeter aus Silber ($M_2 = 0,25\text{ kg}$, $c_2 = 0,056\text{ kcal/kg grad}$) werden $0,2\text{ kg}$ Aluminium ($x_3 = 100^\circ\text{C}$, $c_3 = 0,214\text{ kcal/kg grad}$) geworfen. Mischtemperatur?
- 11.3. Die spezifische Wärme des Eisens ist $c_1(x)/(kcal/kg\text{ grad}) = 7,86 \cdot 10^{-2} + 7,25 \cdot 10^{-5} (x/^\circ\text{K})$. Ein Eisenstück ($x_1 = 800^\circ\text{K}$) wird in ein Wasserbad ($x_2 = 283,0^\circ\text{K}$) geworfen ($M_2 = 10^4\text{ kg}$, $c_2 = 1,00\text{ kcal/kg grad}$). Mischtemperatur $\bar{x} = 283,5^\circ\text{K}$. Masse des Eisens?

12 Wärmeleitung

Zusammenfassung: Wärmeleitung führt zum Temperatenausgleich. Im Temperaturfeld $x(r)$ entsteht die Wärmestromdichte $j = -\lambda \partial x / \partial r$. Für die in irgendeinem Volumen vorhandene Wärme Q gilt $Q + J = N$ als Bilanzgleichung. $J = \int df j$ ist der durch den Rand fließende Wärmestrom und $N = \int dr \nu$ die im Innern pro Sekunde erzeugte Wärme. Mit $N = 0$ entsteht der Erhaltungssatz der Wärme. Bei Anwendung der Bilanzgleichung auf ein infinitesimales Volumen dr gilt $\partial(\mu q) / \partial t + \text{div} j = \nu$ für die Wärmedichte μq . Mit $\delta q = c \delta t$ folgt die Wärmediffusionsgleichung als lineare Differentialgleichung. Die superponierbaren homogenen Lösungen der Differentialgleichung sind Exponentialfunktionen. Sie entsprechen Anfachungs- und Abklingvorgängen sowie Temperaturwellen. Eine spezielle Ausbreitungsfunktion $G(r, t)$ vermittelt die allgemeine Lösung $x(r, t)$ für gegebene Anfangsverteilung. Dieselbe Funktion G liefert auch die allgemeinste Lösung der inhomogenen Gleichung mit willkürlich vorgegebenen Wärmequellen $\nu(r, t)$.

121 Temperatenausgleich durch Wärmeleitung

In diesem Kapitel soll der räumliche und zeitliche Ablauf des Temperatenausgleichs genauer analysiert werden. Er wird durch Wärmeleitung bewirkt. Diese Erscheinung soll zunächst an dem besonders einfachen Fall von Abb. 121 be-

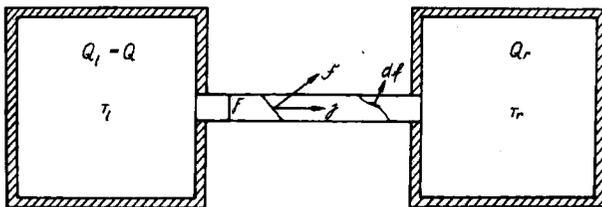


Abb. 121. Wärmestrom durch eine leitende Verbindung zwischen zwei im übrigen wärmeisolierten Substanzen verschiedener Temperatur x_1 bzw. x_r .

sprochen werden. Wir betrachten dort zwei gegen ihre Umgebung wärmeisolierte Substanzen mit den Temperaturen $x_1 > x_r$. Sie sind durch eine schmale Verbindung guter Wärmeleitfähigkeit (Metalldraht) vom Querschnitt F miteinander verbunden. Aus diesem Grunde fließt ein Wärmestrom von links nach rechts.

Wir denken uns die beiden Substanzmengen so groß, daß ihre Wärmemengen Q_1 und Q_r sich trotz der Wärmeströmung über lange Zeiten hinweg nur unmerklich ändern. Längs der Wärmeverbindung fließt dann ein **homogener, stationärer Wärmestrom**.

Genauer definieren wir als Wärmestrom J von 1 nach r die Wärmemenge, welche pro Zeiteinheit durch einen Querschnitt F des Drahtes fließt. Sie besitzt im vorliegenden Fall an jeder Stelle des Drahtes den gleichen Wert. Verdoppeln wir den Querschnitt des Drahtes, so fließt erfahrungsgemäß der doppelte Strom, daher $J \sim F$. Eine weitere leicht zu gewinnende Erfahrungstatsache besteht darin, daß J auf die Hälfte sinkt, wenn wir die Drahtlänge verdoppeln. J ist also umgekehrt proportional zur Länge L . Weiter wird beobachtet, daß der Ausgleichstrom J mit der Temperaturdifferenz $t_1 - t_r$ wächst. Für den im stationären Fall von Abb. 121 stattfindenden Wärmestrom kann daher der Ansatz

$$J = \lambda \frac{F}{L} (t_1 - t_r) \quad (1)$$

gemacht werden. (Es ist $J > 0$ für $t_1 > t_r$.) Die hier auftretende Materialkonstante λ wird als **Wärmeleitfähigkeit** bezeichnet. Ihr Zahlenwert ist für einige Substanzen in Tabelle 121 wiedergegeben und schwankt zwischen Wärmeleitern und Isolatoren um viele Größenordnungen.

Tabelle 121. Wärmeleitfähigkeit einiger Substanzen

	$\lambda/(\text{kcal/ms grad})$	Wärmeleitung
Silber	0,1	gut
Eisen	0,017	
Blei	0,008	
H ₂ O	$1,43 \cdot 10^{-4}$	mittelmäßig
Kautschuk	$0,3 \cdot 10^{-4}$	
Kork	$0,1 \cdot 10^{-4}$	schlecht
CO ₂	$3,09 \cdot 10^{-6}$	
N ₂	$5,68 \cdot 10^{-6}$	

Natürlich können wir J auch für ein kurzes Leiterstück $L = dx$ definieren, an dessen Enden die Temperaturen $t_1 = t(x)$ und $t_r = t(x + dx)$ herrschen. Dann wird J durch

$$J = \lambda F \frac{t(x) - t(x + dx)}{dx} = -\lambda F \frac{dt}{dx} \equiv Fj \quad (2)$$

dargestellt und liefert wegen der Homogenität des leitenden Drahtes überall den gleichen, mit (1) übereinstimmenden Wert. Durch das Identitätszeichen in (2) wird die Wärmestromdichte $j = J/F$ eingeführt. Sie stellt die pro Querschnittseinheit und Zeiteinheit durch F transportierte Wärmemenge dar, wird in kcal/sm² gemessen und ist im allgemeinen eine gerichtete Größe. Der Vektor j weist im vorliegenden Fall in Richtung des Drahtes von Abb. 121 (x -Achse).

1 Mücke, Thermodynamik und Statistik