

Temperatur.nb

Fragesteller: 7. 3.2006 Dr. Norbert Südland

Bearbeitung: 7. 3.2006 – 24. 3.2006 Dr. Norbert Südland

Letzte Berechnung: 24. 3.2006 Dr. Norbert Südland

■ 36.1. Frage

Gibt es sinnvolle Alternativen zur *thermodynamischen Temperatur*?

■ 36.2. Antwort

■ 36.2.1. Vorbereitung

Folgende Ersetzungsregel ist hilfreich:

IntegralBedingung = {If[a_, b_, _] := (Print[a]; b)}

{If[a_, b_, _] := (Print[a]; b)}

■ 36.2.2. Lehrbuch-Formel

Folgende Formel (vgl. [HMS2004], Formel (3-76), Seite 174) ergibt:

CarnotProzess = $\left\{ \eta_{th,C} \rightarrow \frac{T_2 - T_1}{T_2} \right\}$ // Simplify

$\left\{ \eta_{th,C} \rightarrow 1 - \frac{T_1}{T_2} \right\}$

■ 36.2.3. Eigentlicher Wirkungsgrad

Der Wirkungsgrad ist in der Technischen Physik *immer* wie folgt definiert:

Wirkungsgrad =

$\left\{ \eta \rightarrow \frac{\text{Ausgangsleistung}}{\text{Eingangsleistung}} \right\} /. \left\{ \text{Ausgangsleistung} \rightarrow \frac{\text{Abs[Arbeit]}}{\text{Zeiteinheit}}, \text{Eingangsleistung} \rightarrow \frac{\text{Wärmezufuhr}}{\text{Zeiteinheit}} \right\}$

$\left\{ \eta \rightarrow \frac{\text{Abs[Arbeit]}}{\text{Wärmezufuhr}} \right\}$

Für einen Kreisprozess kann man daher die beteiligten Energien betrachten, selbst wenn dieser wie beim Carnot-Prozess unendlich lange dauern würde.

Da für den Wirkungsgrad des Carnot-Prozesses Null durch Null geteilt wird, ist diese Betrachtung immer wieder unbefriedigend für Messzwecke.

■ 36.2.4. Historische Zusammenhänge

Die Definition der absoluten (thermodynamischen) Temperatur über den Wirkungsgrad des Carnotprozesses war auch schon vor Ende des 2. Weltkriegs (vgl. [BS1945], Band 1, Abschnitt 103, Seite 536) gesetzlich gültig. Im Jahre 1954 (vgl. [dtv1969], Band 9, Stichwort *Temperaturskala*, Seite 92) wurde durch die 10. Generalkonferenz für Maß und Gewicht auf Empfehlung des Comité Consultatif de Thermométrie entschieden, daß die thermodynamische Temperaturskala mit Hilfe des Wassertripelpunktes als Fixpunkt definiert wird. Dies ist der aktuelle Stand (vgl. [HMS2004], Tabelle 1-2, Seite 7).

■ 36.2.5. Verständnishürde

Der Wirkungsgrad des Carnot-Prozesses gilt auch für Gase, die eine unbekannte Wärmekapazität $C_{m,v}[T]$ besitzen, da die Wärmeabgabe $-Q$ und Wärmezunahme Q jeweils als Integral über diese Wärmekapazität auftreten:

$$\text{Integral} = \{Q \rightarrow v \int_{T_1}^{T_2} C_{m,v}[T] dT\}$$

$$\{Q \rightarrow v \int_{T_1}^{T_2} C_{m,v}[T] dT\}$$

In der Bilanz addieren sich diese beiden Integrale zu Null, wodurch der Wirkungsgrad des Carnot-Prozesses unabhängig von der Wärmekapazität $C_{m,v}[T]$ des verwendeten Gases wird.

Nicht alle Lehrbücher (z.B. [BS1945], Band 1, Abschnitt 102, Seite 528-529) lassen das Wärme-Integral in der allgemeinen Form stehen, was zu einer Verständnishürde bezüglich der universellen Anwendbarkeit der *thermodynamischen Temperatur* werden kann.

■ 36.2.6. Boltzmannsche Alternative?

■ 36.2.6.1. Idee

Die Temperatur T ist eine *intensive* Größe, während die innere Energie U eine *extensive* Größe ist. Es liegt daher nahe, das Geschwindigkeitsquadrat über der Verteilungsfunktion als proportional zur Temperatur anzusehen. Diese Idee entspricht den Überlegungen, die sich bei James Clerk Maxwell und Ludwig Boltzmann finden (vgl. [HMS2004], Formeln (3-26) bis (3-28), Seite 153):

$$U = N \overline{E_{\text{kin}}} = N \frac{1}{2} m \overline{v^2} = N \frac{3}{2} k_B T \quad (36.1)$$

■ 36.2.6.2. Historischer Versuch

Eine intensive Größe ergibt sich durch Teilen der extensiven mittleren Energie $\overline{E_{\text{kin}}}$ durch die extensive Masse m . Dieses zweite Moment der Geschwindigkeit v wurde historisch von Boltzmann als kinetische Temperatur eingestuft.

■ 36.2.6.3. Verwechslung mit Entropie?

Nach einer Arbeit von Albert Einstein ist das zweite Moment einer Verteilung eher als Maß für die Unordnung zu diskutieren. Es stellt sich bei genauer Betrachtung auch heraus, dass die Gaußsche Varianz σ^2 ein sehr gutes Maß für die Unordnung ist und somit die Größe Entropie S ablösen kann.

Die Einheit der Entropie war bislang $\left[\frac{J}{K}\right]$, dies ist auch die Einheit der Boltzmann-Konstante.

Es ergibt sich also die Frage, welche Einheit ein mechanisches Temperatur-Äquivalent haben müsste.

■ 36.2.6.4. Allgemeine Varianz

Die Varianz σ^2 ist das zentrale zweite Moment einer normierten Verteilungsfunktion und lässt sich über die Momente derselben darstellen (vgl. [BrS1987], Abschnitt 5.1.3., Seite 665-668):

$$\text{Varianz[allgemein]} = \left\{ \sigma^2 \rightarrow \frac{\text{Moment}[f[v], 2]}{\text{Moment}[f[v], 0]} - \left(\frac{\text{Moment}[f[v], 1]}{\text{Moment}[f[v], 0]} \right)^2 \right\}$$

$$\left\{ \sigma^2 \rightarrow - \frac{\text{Moment}[f[v], 1]^2}{\text{Moment}[f[v], 0]^2} + \frac{\text{Moment}[f[v], 2]}{\text{Moment}[f[v], 0]} \right\}$$

Da die Verteilungsfunktion der Geschwindigkeit auch bei Maxwell in drei Dimensionen gilt, erhält man nach dreifacher Integration als zweites Moment in Kugelkoordinaten folgendes Resultat:

$$\text{Moment}[f, m_?OddQ] := 0$$

$$\text{Moment}[f, m_?EvenQ] := 4\pi \int_0^\infty f v^{2+m} dv$$

Dies ergibt hier folgende Varianz σ^2 :

$$\text{Varianz[allgemein]}$$

$$\left\{ \sigma^2 \rightarrow \frac{\int_0^\infty v^4 f[v] dv}{\int_0^\infty v^2 f[v] dv} \right\}$$

Hier ist die Varianz σ^2 identisch mit dem normierten zweiten Moment, da die kinetische Gastheorie von einer unbewegten Substanz mit $\bar{v} = 0$ ausgeht.

■ 36.2.6.5. Konkrete Varianzen

Die Verteilungsfunktion $f[v]$ ist im einfachsten Fall der Boltzmann-Faktor bzw. die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung (vgl. [HMS2004], Formeln (3-31) und (3-34), Seite 154 und 155):

$$\text{BoltzmannFaktor} = \{f[v] \rightarrow \text{Exp}\left[-\frac{m v^2}{2 k_B T}\right]\}$$

$$\{f[v] \rightarrow E^{-\frac{m v^2}{2 T k_B}}\}$$

$$\text{MaxwellVerteilung} = \left\{f[v] \rightarrow \frac{\text{Exp}\left[-\frac{m v^2}{2 k_B T}\right]}{\text{Moment}\left[\text{Exp}\left[-\frac{m v^2}{2 k_B T}\right], 0\right]}\right\} /. \text{IntegralBedingung} // \text{PowerExpand}$$

$$\text{Re}\left[\frac{m}{T k_B}\right] > 0$$

$$\left\{f[v] \rightarrow \frac{E^{-\frac{m v^2}{2 T k_B}} m^{3/2}}{2 \sqrt{2} \pi^{3/2} T^{3/2} k_B^{3/2}}\right\}$$

Die Varianz ergibt in beiden Fällen:

$$\text{Varianz[Boltzmann]} = \text{Varianz[allgemein]} /. \text{BoltzmannFaktor} /. \text{IntegralBedingung}$$

$$\text{Re}\left[\frac{m}{T k_B}\right] > 0$$

$$\text{Re}\left[\frac{m}{T k_B}\right] > 0$$

$$\{\sigma^2 \rightarrow \frac{3 T k_B}{m}\}$$

$$\text{Varianz[Maxwell]} = \text{Varianz[allgemein]} /. \text{MaxwellVerteilung} /. \text{IntegralBedingung}$$

$$\text{Re}\left[\frac{m}{T k_B}\right] > 0$$

$$\text{Re}\left[\frac{m}{T k_B}\right] > 0$$

$$\{\sigma^2 \rightarrow \frac{3 T k_B}{m}\}$$

$$\text{Vergleich} = \text{Varianz[Boltzmann]} == \text{Varianz[Maxwell]}$$

True

Dies bestätigt, dass $\overline{v^2}$ in Gleichung (36.1) die hier diskutierte Varianz σ^2 und somit *nicht* die absolute Temperatur T ist.

■ 36.2.6.6. Mechanisches Temperatur-Äquivalent?

Es müsste sich ein *mechanisches Temperatur-Äquivalent* ergeben – hier am Beispiel eines idealisierten Helium- bzw. Wasserstoff-Thermometers diskutiert (vgl. [HMS2004], Formeln (3-27) und (3-28), Seite 153):

$$\text{Varianz[Gaskinetik]} = \text{Solve}\left[\frac{M}{2} \overline{v^2} == \frac{f}{2} R_m T, \overline{v^2}\right] // \text{Flatten}$$

$$\text{Varianz[Helium]} = \% /. \{M \rightarrow 4.0026 \frac{\text{"g"}}{\text{"mol"}}, f \rightarrow 3, R_m \rightarrow 8.3145 \frac{\text{"J"}}{\text{"mol"} \text{"K"}}, T \rightarrow 1 \text{"K"}\} /.$$

$$\{\text{"g"} \rightarrow \frac{\text{"kg"}}{1000}, \text{"J"} \rightarrow \frac{\text{"kg"} \text{"m"}^2}{\text{"s"}^2}\}$$

$$\text{Varianz[Wasserstoff]} = \% \% /. \{M \rightarrow 2 * 1.008 \frac{\text{"g"}}{\text{"mol"}}, f \rightarrow 3, R_m \rightarrow 8.3145 \frac{\text{"J"}}{\text{"mol"} \text{"K"}}, T \rightarrow 1 \text{"K"}\} /.$$

$$\{\text{"g"} \rightarrow \frac{\text{"kg"}}{1000}, \text{"J"} \rightarrow \frac{\text{"kg"} \text{"m"}^2}{\text{"s"}^2}\}$$

$$\{\overline{v^2} \rightarrow \frac{f T R_m}{M}\}$$

$$\{\overline{v^2} \rightarrow \frac{6231.82 \text{ m}^2}{\text{s}^2}\}$$

$$\{\overline{v^2} \rightarrow \frac{12372.8 \text{ m}^2}{\text{s}^2}\}$$

Dieser Rechenversuch zeigt deutlich, dass die Varianz σ^2 von der Masse der verwendeten Gasteilchen abhängt und somit *nicht* als allgemeine Temperatur T gedeutet werden kann.

■ 36.2.7. Universelle Gaskonstante

■ 36.2.7.1. Molare Betrachtung

Die Gleichung (36.1) lässt sich auch noch anders schreiben, und zwar für die *molare* Energie:

$$U = N \overline{E_{\text{kin}}} = \frac{1}{2} \nu M \overline{v^2} = \frac{3}{2} \nu R_m T \quad (36.2)$$

Hierbei ist R_m die *universelle* Gaskonstante, die für *alle* Gase gilt:

$$\text{Gaskonstante} = \left\{ R_m \rightarrow 8.3145 \frac{\text{"J"}}{\text{"mol"} \text{"K"}} \right\}$$

$$\left\{ R_m \rightarrow \frac{8.3145 \text{ J}}{\text{K mol}} \right\}$$

Die Varianz $\overline{v^2}$ ändert sich durch diese Betrachtung gar nicht, aber es ergibt sich ein verblüffend einfaches *mechanisches Temperatur-Äquivalent*:

Wird nun die innere Energie U durch die *extensive* Stoffmenge ν geteilt, so ergibt sich eine *intensive* Größe, die proportional zur absoluten Temperatur T ist:

Temperatur-Äquivalent = Solve $[U == \frac{3}{2} \nu R_m T /. \{U \rightarrow u \nu\}, u]$ // **Flatten**

$$\left\{ u \rightarrow \frac{3 T R_m}{2} \right\}$$

Die Einheit dieser reduzierten inneren Energie u ist $[K \frac{J}{mol K}] = [\frac{J}{mol}] = [\frac{kg m^2}{mol s^2}] := [K]$.

■ 36.2.7.2. Mechanisches Temperatur-Äquivalent

Daraus lässt sich die reduzierte Energie bestimmen, die einer Temperaturdifferenz von $1 K$ entspricht:

Temperatur-Äquivalent /. Gaskonstante /. $\{T \rightarrow 1 "K"$

$$\left\{ u \rightarrow \frac{12.4717 J}{mol} \right\}$$

Dies ist die reduzierte innere Energie, die ein *ideales* Gas je Kelvin ändert.

Da *reale* Gase oft mehr Freiheitsgrade $f \geq 3$ besitzen, ist zu erwarten und auch zu messen, dass die molare Wärmekapazität $C_{m,v}[T]$ für besonders tiefe Temperaturen dem Phänomen $0 \leq f \leq 3$ gehorcht. Dasselbe gilt auch für Festkörper, bei denen oft genug $f = 6$ gilt – sogar für festes Jod I_2 kann daraus ermittelt werden, dass der Jodkristall aus I_2 -Molekülen besteht.

Die Wärmekapazität eines idealen Gases ist für alle Temperaturen konstant und beträgt:

$$C_{m,v}[\text{ideal}] = \partial_T \frac{\left(\frac{3}{2} \nu R_m T\right)}{\nu}$$

% /. **Gaskonstante**

$$\frac{3 R_m}{2}$$

$$\frac{12.4717 J}{K mol}$$

Dies ist gerade das *mechanische Temperatur-Äquivalent*.

■ 36.2.7.3. Ergebnis

Somit wird deutlich, dass eine *absolute* Temperaturskala existiert, die von der Theorie her allen realen Thermometern übergeordnet werden kann. Es gibt also eine theoretische Alternative zur Temperatur-Definition über den Carnot-Prozess.

Die Einheit der Entropie S ist demnach $[\frac{J}{K}] = [\frac{J}{mol}] = [mol]$ und wird noch unanschaulicher als bisher: Das ständige Ansammeln von Entropie S wird nicht dadurch bemerkt, dass der Versuchsaufbau an Stoffmenge ν oder Masse m zunimmt. Somit ist die Entropie S eine Größe der Dichte (nahe?) Null. Es drängt sich die Vermutung auf, dass die Größe *Entropie* nach Rudolf Clausius eine Neuauflage des Wärmestoffs *Phlogiston* gewesen sein könnte (vgl. [HMS2004], Abschnitt 3.3.2., Seite 159).

Die Alternative zur Entropie S nach Ludwig Boltzmann ist die ältere Varianz σ^2 nach Carl Friedrich Gauß:

Varianz[Maxwell]

$$\left\{ \sigma^2 \rightarrow \frac{3 T k_B}{m} \right\}$$

Ihre Einheit ist $\left[\frac{KJ}{kgK} \right] = \left[\frac{m^2}{s^2} \right]$, also ein Geschwindigkeitsquadrat – und das ist durchaus einleuchtend.

■ 36.3. Protokoll

Die Version von *Mathematica* lautet:

```
{$Version, $ReleaseNumber, $LicenseID}
```

```
{Microsoft Windows 3.0 (October 6, 1996), 0, L4526-3546}
```

Die Berechnungszeit betrug:

```
TimeUsed[] "s"
```

```
4.35 s
```

Literatur

[BrS1987]

Bronstein I. N., Semendjajew K. A., *Taschenbuch der Mathematik*, Gemeinschaftsausgabe Verlag Nauka, Moskau und BSB B. G. Teubner Verlagsgesellschaft Leipzig, 23. Auflage, (1987)

[BS1945]

Bergmann L., Schaefer Cl. *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Band **1 Mechanik, Akustik, Wärme**, Walter de Gruyter, Berlin, 2. und 3. Auflage, (1945)

[dtv1969]

dtv-Lexikon der Physik, **10** Bände, Deutscher Taschenbuch Verlag München, (1969)

[HMS2004]

Hering E., Martin R., Stohrer M. *Physik für Ingenieure*, Springer-Verlag Berlin etc., 9. Auflage, (2004)