

Der Zwiespalt zwischen Theorie und Anschauung in der heutigen Wärmelehre und seine geschichtlichen Ursachen

Georg Job

Job-Stiftung

c/o. Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg

Der Zwiespalt zwischen Theorie und Anschauung in der heutigen Wärmelehre und seine geschichtlichen Ursachen

Georg Job

Vortrag nach dem Stand von 1969

Job-Stiftung
c/o. Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg

Mechanik, Elektrodynamik:

Raum, Zeit, Kraft, Körper, Masse, Ladung ...

Thermodynamik:

Entropie, Enthalpie, Zustandsfunktion, Kreisprozess,
Potenzial, System, Reversibilität ...

Der zweite Weg zuerst:

Verzicht auf alle nur irgendwie entbehrlichen Größen

T	S	n	μ				
Q	W	E	U	H	F	G	...

Keine Energetik!

Der andere Weg:

Wärmelehre nach Hausfrauenart



Keine Energetik!

Vergleich der beiden Lösungen

Wärmemenge*	-----	Entropie
Wärmespannung*	-----	Temperatur
Stoffmenge	-----	Stoffmenge
Stoffspannung*	-----	chem. Potenzial

Entropie am absoluten Nullpunkt

$$S = 0 \quad \text{für} \quad T = 0$$

entspricht den Erwartungen!

Abweichungen davon

$$S > 0 \quad \text{für} \quad T = 0$$

sind leicht erklärbar!

Wärmeerzeugung bei irreversiblen Vorgängen

Reibung

Verbrennung

plastische Verformung

zähes Fließen

Stromdurchgang durch einen Widerstand

Problemfälle:

Gay-Lussac-Versuch?

Diffusion zweier Gase ineinander?

Wärmeleitung?

S-Zunahme durch *Q*-Zufuhr

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

laufen stets parallel!

Erhaltung der elektrischen Ladung

$$de = 0$$

Halberhaltung der thermischen Ladung

$$dS \geq 0$$

Motor, thermisch

$$\begin{aligned}
 W &= (T_2 - T_1) S \\
 &= \frac{T_2 - T_1}{T_2} \cdot T_2 S \\
 &= \frac{\Delta T}{T_2} \cdot Q_2
 \end{aligned}$$

Motor, elektrisch

$$W = (\varphi_2 - \varphi_1) e$$

Arbeit bei Zufuhr

thermisch

$$dW = T dS$$

mechanisch

$$dW = p dV$$

elektrisch

$$dW = \varphi de$$

**Der Zwiespalt zwischen Theorie und
Anschauung in der heutigen Wärmelehre
und seine geschichtlichen Ursachen**

Differenzierung der Wärmebegriffe

Hitzemenge

Grad der Wärme

Wärme-Capazität

S. CARNOT (1824):

„Nach den bisher festgestellten Begriffen kann man sehr angemessen die bewegende Kraft der Wärme mit der des fallenden Wassers vergleichen ... Die bewegende Kraft des fallenden Wassers hängt von seiner Höhe und der Menge der Flüssigkeit ab; die bewegende Kraft der Wärme hängt gleichfalls von der Menge des angewandten Wärmestoffes ab und dem, was man seine Fallhöhe nennen könnte, nämlich dem Temperaturunterschied ...“

„Die bewegende Kraft der Wärme ist unabhängig von dem Agens, welches zu ihrer Gewinnung benutzt wird, und ihre Menge wird einzig durch die Temperaturen der Körper bestimmt, zwischen denen in letzter Linie die Überführung des Wärmestoffes stattfindet.“

S. CARNOT (1824):

„Eine solche Auffassung steht aber in völligem Gegensatze zu den gegenwärtig angenommenen Ideen, zu den Gesetzen der Mechanik und einer gesunden Physik“

H. v. HELMHOLTZ (1903):

Die Wärme verhalte sich (nach CARNOT) so,
„ ... als ob sie bei höherer Temperatur gewissermaßen einen Zustand größerer elastischer Spannung besitze und sich gleichsam ausdehne, wenn sie auf eine niedrigere Temperatur übergehe, wobei die elastische Spannkraft des Wärmestoffes umgewandelt würde in äußere Arbeit.“

M. A. PICTET (1800):

„Höher temperierte Körper enthalten die Wärme in einem höheren Spannungszustand. Der Ausgleich durch Strahlung ist ein Ausgleich der Wärmespannungen.“

J. H. LAMBERT (1779):

„... die Wärme als Kraft betrachtet kann auch mit sich selbst im Gleichgewichte seyn und ist es, so oft ein Körper ... in allen Theilen gleich warm oder heiß ist.“

J. R. Mayer (1842):

„Bei allen physikalischen und chemischen Vorgängen bleibt die gegebene Kraft eine constante Größe.“

Kompensation der Äquivalentwerte:

$$W + W' = 0$$

J. GEHLER, Physikal. Wörterbuch (1841):

„Auf die gleiche Weise ferner als die gewöhnliche Fortleitung der Wärme unverkennbar das Gepräge der allmählich fortschreitenden Aufnahme eines materiellen Stoffes ... trägt, ebenso unverkennbare Ähnlichkeit, oder wohl Gleichheit haben die Phänomene der von spiegelnden Flächen oder sonst woher strahlenden Wärme mit der Wellenbewegung des Lichtes und des Schalles.“

R. CLAUSIUS (1850):

1. Verwandlung einer Wärmemenge Q von der Temperatur t in eine zweite gleichgroße bei der niedrigeren Temperatur t' ohne Arbeitsleistung — verwirklicht zum Beispiel als Wärmeleitung
(*die Wärme erhaltender Vorgang*).

$$S = \frac{Q}{T'} - \frac{Q}{T}$$

2. Verwandlung von Arbeit in eine äquivalente Wärmemenge Q' bei konstanter Temperatur t' — verursacht zum Beispiel durch Reibung
(*die Wärme nicht erhaltender Vorgang*).

$$S' = \frac{Q'}{T'}$$

Kompensation der Äquivalentwerte

$$S + S' = 0$$

CLAUSIUS (später)

Äquivalentwert dS einer zugeführten Wärmemenge dQ :

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

Summe der Äquivalentwerte in einem Kreisprozess:

$$\oint \frac{dQ}{T} \geq 0$$

„Obwohl sich die Nothwendigkeit dieses Satzes ... streng mathematisch beweisen läßt, so behält der Satz dadurch doch seine abstracte Form, in welcher er dem Verständnisse schwer zugänglich ist ...“:

CLAUSIUS (später)

Er wies nach, dass sich alle Ergebnisse aus den beiden Sätzen folgern lassen,

- 1) dass Wärme und Arbeit gleichwertig sind ,
- 2) dass Wärme nicht von selbst aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen kann .

Alternative zu CLAUSIUS :

1. Übergang einer unveränderlichen Wärmemenge von einer Temperatur auf eine niedrigere unter Arbeitsgewinn W — verwirklicht zum Beispiel als Carnot-Prozess (*die Wärme erhaltender Vorgang*).

$$W$$

2. Erzeugung von Wärme unter Arbeitsaufwand W' — verursacht zum Beispiel durch Reibung (*die Wärme nicht erhaltender Vorgang*).

$$W'$$

Kompensation der Arbeitsäquivalente

Beispiel: Wärmeleitung

$$W + W' = 0$$

J. C. MAXWELL (≤ 1877):

„Wärme kann also in derselben Weise von einem Körper in einen anderen übergehen, wie man Wasser aus einem Gefäß in ein anderes gießen kann.“

„Er hebt die Ähnlichkeit des Zusammenhanges hervor
 zwischen Arbeit, Volumen, Druck $W = p \cdot V$
 und Wärme, Entropie, Temperatur $Q = T \cdot S$.

Wie ohne Volumen-Abnahme keine Arbeit aufgenommen werden kann, so ist ohne Entropie-Änderung kein Wärmeaustausch möglich, oder wie ein Druckgefälle in kommunizierenden Gefäßen einen Flüssigkeitsstrom verursacht, so treibt ein Temperaturunterschied einen Wärmestrom.

G. ZEUNER (1887):

Er veranschaulicht die Entropie, die er Wärmegewicht nennt mit der Schwere eines Körpers, die Temperatur durch die Höhe, die Wärme mit der potenziellen Energie und vergleicht eine Dampfmaschine wie schon Carnot mit einem Wasserrad.

H. Hertz (1894):

„Beeinflußt von dem überwältigenden Eindruck, welchen die Auffindung des Prinzips von der Erhaltung der Energie ihr [der Physik] gemacht hat, liebt sie es, die in ihr Gebiet fallenden Erscheinungen als Umsetzungen der Energie in neue Formen zu behandeln, und die Rückführung der Erscheinungen auf die Gesetze der Energieverwandlung als ihr letztes Ziel zu betrachten.“

G. Helm (1898):

„Wenn Veränderungen auftreten, so besteht doch zwischen ihnen diese bestimmte mathematische Beziehung [Energieerhaltung] — das ist die Formel der Energetik, und gewißlich ist das auch die einzige Formel aller wahren Naturerkenntnis. Was darüber hinausgeht, ist Fiktion.“

E. Mach (1900):

Lediglich einem historischen Zufall sei es zu verdanken, daß die Elektrizitätsmenge durch die Ladung gemessen wird und nicht im Energiemaß. Wäre etwa die Leidener Flasche vor der Aufstellung des COULOMBSchen Gesetzes entdeckt worden, dann hätte es näher gelegen, die Menge der in der Flasche enthaltenen Elektrizität durch ihre Arbeitsfähigkeit oder ihr Arbeitsäquivalent zu messen, so wie es bei der Wärme geschieht, wodurch sich die Energieumsetzungen in beiden Gebieten durch ähnliche Formeln beschreiben ließen.

E. Mach (1900):

„Der Temperaturbegriff ist ein Niveaubegriff wie die Höhe eines schweren Körpers, die Geschwindigkeit eines bewegten Körpers, das elektrische, das magnetische Potential, die chemische Differenz

Während der Potentialbegriff mit Bewußtsein seines Zweckes von vornherein vorteilhaft aufgestellt worden ist, ist dies beim Temperaturbegriff nur zufällig und ungefähr vorteilhaft gerathen“

M. BORN (1921):

Die von einem Körper bei irgend einem Vorgang aus der Umgebung aufgenommene Wärmemenge Q wird als Überschuss des Energiezuwachses ΔU über die hierbei zugeführte Arbeit W erklärt:

$$Q = \Delta U - W.$$

W. WEIZEL (1949):

Lehrbuch der theoretischen Physik. Band 1, 2.Aufl. Berlin, Göttingen, Heidelberg

J. MEIXNER und H. G. REIK (1959):

Thermodynamik der irreversiblen Prozesse. (Flüggés Handbuch der Physik, Band 3/2) Berlin, Göttingen, Heidelberg

S. R. DE GROOT (1960):

Thermodynamik irreversibler Prozesse (B·I-Taschenbücher Band 18/18a). Mannheim

R. HAASE (1963):

Thermodynamik der irreversiblen Prozesse. Darmstad

H. D. BAEHR (1966):

„In einer logisch einwandfrei aufgebauten Thermodynamik spielt dieser Begriff [die Wärme] ... nur eine untergeordnete Rolle.“

Danke fürs Zuhören!