

Zeitschrift: Elemente der Mathematik
Herausgeber: Schweizerische Mathematische Gesellschaft
Band: 5 (1950)
Heft: 2

Artikel: Thermodynamische Behandlung der kalorimetrischen Grundaufgabe
Autor: Jaggi, M.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-14904>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 15.01.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Thermodynamische Behandlung der kalorimetrischen Grundaufgabe

Werden zwei verschieden warme Körper miteinander in Berührung gebracht, so kühlt sich der eine ab und der andere erwärmt sich, bis der Grenzzustand des Wärmegleichgewichtes erreicht ist. Ausgehend von dieser tagtäglichen Erfahrung, sagen wir, die sich berührenden Körper hätten alsdann dieselbe *Temperatur*. Dieses Kriterium der Temperaturgleichheit ist ein Satz, der sich durch kalorimetrische Experimente nicht prüfen läßt. Es ist ein *Axiom*, das den phänomenologischen Temperaturbegriff überhaupt erst begründen hilft und damit wesensgemäß auch den Ausgangspunkt der Kalorimetrie darstellt¹⁾.

Unter der kalorimetrischen Grundaufgabe verstehen wir nun folgendes Problem. Ein Körper der Wärmekapazität K_1 mit der Temperatur T_1 wird mit einem Körper der Wärmekapazität K_2 und der Temperatur T_2 in Berührung gebracht. Man bestimme den Endzustand. In der uns geläufigen Lösungsart dieser einfachen Aufgabe machen wir nicht nur von verschiedenen vereinfachenden Annahmen, sondern auch von diesem Axiom der Temperaturgleichheit stillschweigenden Gebrauch, denn wir setzen *a priori* eine einheitliche «Mischungstemperatur» T_m voraus. Außerdem verwenden wir den ersten Hauptsatz der Thermodynamik, der bei diesem arbeitslosen Vorgang am einfachsten in folgenden Satz gekleidet wird: «Die vom warmen Körper abgegebene Wärmemenge $Q_1 = K_1 (T_1 - T_m)$ und die vom kalten Körper aufgenommene Wärmemenge $Q_2 = K_2 (T_m - T_2)$ sind gleich.» Daraus folgt sofort die Temperatur des Wärmegleichgewichtes

$$T_m = \frac{K_1 T_1 + K_2 T_2}{K_1 + K_2}. \quad (1)$$

Statt mit dem Temperaturgleichheitsaxiom und dem ersten Hauptsatz kann man diese Aufgabe auch mit dem ersten *und zweiten* Hauptsatz lösen. Diese etwas weitläufige Behandlung einer elementaren Rechnung rechtfertigt sich, denn sie demonstriert das Funktionieren der Hauptsätze auf eine anschauliche Weise. Wenn uns damit insbesondere der *zweite* Hauptsatz vertrauter wird, so ist der Zweck der Aufgabe erreicht²⁾.

¹⁾ Näheres über das Temperaturgleichheitsaxiom und die axiomatische Begründung des Temperaturbegriffes in E. MACH, *Die Prinzipien der Wärmelehre*, 2. Aufl. (Ambr. Barth, Leipzig 1900), S. 4, 39, 40, 42.

²⁾ Man beachte, daß dieser Lösungsweg – trotz der ungewohnten Fragestellung – vom elementaren Weg nicht grundsätzlich abweicht, denn im zweiten Hauptsatz ist das Temperaturgleichheitsaxiom implizit enthalten. Die Korrespondenz zwischen dem Axiom und dem zweiten Hauptsatz im Fall unseres Beispiels läßt sich am einfachsten so beweisen: Wenn δQ_1 den virtuellen Wärmeaustausch des ersten Teilsystems mit dem andern Teilsystem bedeutet, so lautet der zweite Hauptsatz nach (8) für zwei wärmeleitend verbundene, nach außen abgeschlossene Teilsysteme *im Gleichgewicht*

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0.$$

Bei Mitberücksichtigung des ersten Hauptsatzes, der für ein abgeschlossenes und arbeitsloses System $\delta Q_1 + \delta Q_2 = 0$ lautet, folgt sofort das Resultat für den Grenzzustand des Wärmegleichgewichtes: $T_1 = T_2$, was zu beweisen war.

Dazu muß die Aufgabe noch einmal gestellt werden, jedoch so, daß die eingangs erwähnten, meist stillschweigend vorweggenommenen Annahmen in der Fragestellung enthalten sind. In die Begriffswelt der Thermodynamik übertragen, lautet die kalorimetrische Grundaufgabe etwa so:

Gegeben: Ein abgeschlossenes thermodynamisches System, bestehend aus zwei Teilsystemen (Fig. 1), zwischen denen nur Wärmeaustausch stattfinden kann. Das

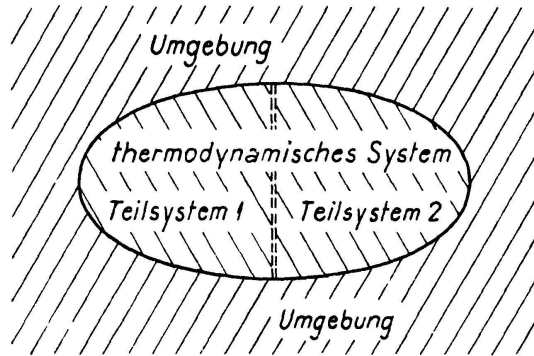


Fig. 1. Prinzipschema des thermodynamischen Systems der kalorimetrischen Grundaufgabe

Während des irreversiblen Vorganges (Mischungsvorganges) ist die Außenwand in jeder Hinsicht undurchlässig, die Zwischenwand dagegen wärmedurchlässig. Während des reversiblen Vergleichsvorganges ist die Außenwand wärmedurchlässig, die Zwischenwand dagegen in jeder Hinsicht undurchlässig.

Teilsystem 1 befolge eine Energiefunktion $U_1 = K_1 T_1 + k_1$ und habe im vorgegebenen Zustand Z' die einheitliche Temperatur T_1' . Das Teilsystem 2 befolge die Energiefunktion $U_2 = K_2 T_2 + k_2$ und habe im vorgegebenen Zustand Z' die einheitliche Temperatur T_2' . Die Größen K_1 , K_2 , k_1 und k_2 seien feste Zahlen, K_1 und K_2 seien zudem positiv¹⁾.

Gesucht: Der Endzustand Z'' , dem das System unter diesen Voraussetzungen durch das Walten der beiden Hauptsätze zustrebt.

I. Die Aussage des ersten Hauptsatzes

Der erste Hauptsatz lautet

$$dU = \partial Q + \partial A, \quad (2)$$

oder, in Worten: Die durch die Summe der beiden (unendlich kleinen) Austauschgrößen definierte Größe dU ist das (totale) Differential einer Zustandsfunktion des betreffenden Systems.

∂Q ist ein unendlich kleiner Wärmeaustausch, ∂A ein unendlich kleiner Arbeitsaustausch zwischen dem System und der Umgebung. Die durch den ersten Hauptsatz aufgestellte Zustandsfunktion U heißt Energie.

Wegen der Abgeschlossenheit des von uns zu untersuchenden Systems (Fig. 1) ist $\partial Q = \partial A = 0$ und somit $U'' = U'$, also

$$K_1 T_1' + K_2 T_2' = K_1 T_1'' + K_2 T_2''. \quad (3)$$

¹⁾ Bei hinreichend kleinen Temperaturunterschieden $T_1 - T_2$ lassen sich alle homogenen (einphasigen) und monovarianten Systeme durch diesen linearen Ansatz wiedergeben (Gibbssche Phasenregel). Für ideale Gase oder isochor geführte van-der-Waalssche Gase gilt dieser Ansatz für alle Temperaturen exakt.

II. Die Aussage des zweiten Hauptsatzes

Für ein ganz beliebiges (auch offenes) System lautet der zweite Hauptsatz: Unter allen vom ersten Hauptsatz zugelassenen Systemsveränderungen sind nur solche möglich, für die die Ungleichung

$$dS \geq \frac{\partial Q}{T} \quad (4)$$

gilt. Dabei ist

$$dS = \frac{\partial Q_{rev}}{T} \quad (5)$$

das (totale) Differential einer Zustandsfunktion des Systems.

∂Q_{rev} ist der unendlich kleine Wärmeaustausch zwischen diesem ganz beliebigen System und dessen Umgebung, wenn der Übergang auf einem *reversiblen* (d. h. allzeit restlos umkehrbaren) Vergleichsweg erfolgen würde. Die durch den zweiten Hauptsatz aufgestellte Zustandsfunktion S heißt Entropie.

Nun ist aber das in unserer Rechnung verwendete System als ganzes abgeschlossen (d. h. $\partial Q = 0$), und wir erhalten als Aussage des zweiten Hauptsatzes für den Übergang unseres Systems vom Zustand Z' in den Zustand Z'' nach (4):

$$S'' - S' \geq 0. \quad (6)$$

Zur Berechnung des Entropiezustandes unseres Systems beim Übergang von Z' nach Z'' müssen wir *ad hoc* einen *reversiblen Vergleichsübergang* ausfindig machen, also einen Übergang, der sich nicht an die eingangs gemachten Führungsvorschriften zu halten hat, der aber den Zustand Z'' auf *umkehrbarem* Weg erreichen muß. Ein Vorgang, der das System in den neuen Zustand zu bringen vermag und der in jedem Übergangsstadium spurlos rückgängig gemacht werden kann, ist beispielsweise der folgende: Der Filter zwischen den Teilsystemen sei vorübergehend wärmeundurchlässig, die Begrenzung mit der Umgebung dagegen wärmedurchlässig (Fig. 1). Die Teilsysteme gleichen nun ihre Temperatur dadurch dem Zustand Z'' an, indem sie mit einem Gas der Umgebung (Fig. 1), dessen Volumänderungen nur reversibel erfolgen, Wärme austauschen. Durch adiabatische (und damit auch isentropische) Volumveränderungen dieses Gases gelingt es, dessen Temperatur der jeweiligen Teilsystemtemperatur anzugleichen. So ist es möglich, den Wärmeaustausch temperatursturzfrei und damit auch reversibel vorzunehmen. Beim Übergang der Wärmemenge ∂Q_{rev1} vom Teilsystem 1 in die Umgebung des Gesamtsystems fällt die Entropie des Teilsystems 1 um den Betrag $\partial Q_{rev1}/T_1$ [vgl. Definition (5)]. Die Entropie der Umgebung wächst um diesen Betrag¹⁾.

Damit berechnet sich die Entropie des Gesamtsystems im Zustand $Z''(T_1'', T_2'')$ aus der Entropie des Ausgangszustandes $Z'(T_1', T_2')$ wie folgt:

$$S'' = S' + \int_{T_1'}^{T_1''} \frac{\partial Q_{rev1}}{T_1} + \int_{T_2'}^{T_2''} \frac{\partial Q_{rev2}}{T_2}.$$

¹⁾ Ein anderes Gedankenexperiment zur Berechnung der Entropiezunahme ist beispielsweise vom zusammengesetzten Carnot-Prozeß her bekannt: Die Umgebung besteht hier aus unendlich vielen Wärmespeichern mit unendlich großer Wärmekapazität. Der reversible Vergleichsweg besteht in unendlich vielen temperatursturzfreien und damit quasistatischen und reversiblen Wärmeaustauschen zwischen den Teilsystemen und diesen Wärmereservoirs.

Für die beiden reversiblen Austauschwärmern erhält man aus den Energiefunktionen der Teilsysteme mit dem ersten Hauptsatz (2)

$$\partial Q_{rev1} = K_1 dT_1 \quad \text{und} \quad \partial Q_{rev2} = K_2 dT_2.$$

Damit folgt für die Entropie des beliebigen zweiten Zustandes Z''

$$S'' = S' + K_1 \ln \frac{T_1''}{T_1'} + K_2 \ln \frac{T_2''}{T_2'},$$

und bei Berücksichtigung des ersten Hauptsatzes (3):

$$S'' = S' + K_1 \ln \frac{T_1''}{T_1'} + K_2 \ln \left[\frac{K_1}{K_2} \left(\frac{T_1' - T_1''}{T_2'} \right) + 1 \right]. \quad (7)$$

In unserer Aufgabe ist nicht nur irgendein von Z' aus thermodynamisch erreichbarer Zustand Z'' , sondern der unter den gegebenen Voraussetzungen sich einstellende *Endzustand* gesucht. Dieser Endzustand ist der Gleichgewichtszustand des Systems, d. h. derjenige Zustand, für den alle mit den beiden Hauptsätzen verträglichen differentiellen Systemsveränderungen nur quasistatisch und damit auch nur reversibel verlaufen können. Ein im Gleichgewicht sich befindendes, ganz beliebiges (auch offenes) System muß damit die Variationsbedingung erfüllen:

$$\delta S = \frac{\delta Q}{T}$$

(allgemeine Gleichgewichtsbedingung thermodynamischer Systeme). Hier bedeutet δQ ein kleiner virtueller Wärmeaustausch dieses Systems mit seiner Umgebung, und δS ist die Variation der Zustandsfunktion S . In Verbindung mit (6) ergibt sich für unser abgeschlossenes System für den Endzustand die Bedingung

$$\delta S = 0 \quad \text{oder} \quad S = \text{Maximum}. \quad (8)$$

Zur Ermittlung der gesuchten Endtemperatur T_1'' bilden wir die Ableitung von (7) nach T_1'' :

$$\frac{\partial S''}{\partial T_1''} = \frac{K_1}{T_1''} - \frac{K_1 K_2}{K_1 T_1' + K_2 T_2' - K_1 T_1''}.$$

Nach (8) muß im Zustand des Wärmegleichgewichtes dieser Differentialquotient verschwinden. Daraus folgt, daß (7) für die Stelle

$$T_1'' = \frac{K_1 T_1' + K_2 T_2'}{K_1 + K_2}$$

ein Maximum einnimmt. Damit ist mit (3) auch die andere Teitemperatur (T_2'') festgelegt:

$$T_2'' = T_1''.$$

Diese *kombinierte Aussage der beiden Hauptsätze* beantwortet unsere Frage erschöpfend. Das Ergebnis lautet: Das abgeschlossene System im beliebigen Zustand Z' verläßt diesen Zustand und geht über in seinen Gleichgewichtszustand Z'' . Im Gleichgewichtszustand sind beide Teitemperaturen gleich, nämlich – in Übereinstimmung mit (1) –

$$T_1'' = T_2'' = \frac{K_1 T_1' + K_2 T_2'}{K_1 + K_2}.$$

M. JAGGI, Winterthur.