

Sitzungsberichte
der
mathematisch-physikalischen Classe
der
k. b. Akademie der Wissenschaften
zu München.

Band XXIII. Jahrgang 1893.



München.
Verlag der K. Akademie.
1894.

In Commission des G. Franz'schen Verlags (J. Roth).

Ueber die Bestimmung der absoluten Temperatur.

Von Ludwig Boltzmann in München.

(Eingelaufen 2. Januar 1894.)

Bekanntlich lässt sich sehr leicht konstatieren, ob zwei Körper gleiche Temperatur haben, dadurch, dass sie miteinander in Berührung gebracht sich im Wärmegleichgewichte befinden. Um die Gleichheit der Temperatur zu konstatieren, genügt also jedes beliebige empirische Thermometer. Quantitativ gemessen kann dagegen die Temperatur in rationeller Weise nur mittels der Lord Kelvin'schen Temperaturscala werden (phil. mag. 1848; phil. trans. 1854; el. and heat. Enc. Brit. 1878 scient. pap. III. p. 1), wonach die Temperaturen zweier Körper sich so verhalten, wie die Wärmemengen, welche von einem Zwischenkörper, der einen einfachen, umkehrbaren, aus zwei Adiabaten und zwei Isothermen bestehenden Kreisprocess zwischen diesen Temperaturen durchmacht, aufgenommen, respektive abgegeben werden. Die so gemessene Temperatur wollen wir die absolute nennen und mit T bezeichnen, wogegen t dieselbe nach einer beliebigen empirischen Scala gemessene Temperatur sein soll. Wenn für irgendwelche Körper die empirische Temperatur denselben Wert hat, so muss dies auch von der absoluten gelten, es kann also T nur eine Funktion von t sein, deren Ableitung wir mit T' bezeichnen wollen.

Da aber die an realisierbaren thermodynamischen Maschinen vorgehenden Prozesse weit entfernt sind, solche einfache umkehrbare Kreisprozesse zu sein, so ist die experimentelle Bestimmung der Temperatur durch direkte Anwendung dieser Definition unmöglich. Schon Lord Kelvin selbst benutzte die Eigenschaften verschiedener Körper, um auf indirektem Wege die Berechnung der absoluten Temperatur zu erreichen. Er zeigte, dass man mit Hilfe der Eigenschaften der gesättigten Dämpfe verschiedener Substanzen die absolute Temperaturskala im weiten Umfange berechnen könnte. Ein ähnliches Verfahren schlug Lippmann ein (c. r. 95, p. 1058, *journ. de phys. d'almeida* 1215, p. 53, 277), welcher sehr allgemeine Gleichungen entwickelte und daraus die Berechnung der absoluten Temperatur nach dem Pictet'schen Thermometer mit schwefeliger Säure durchführte. Die wichtigsten Versuche aber, die absolute Temperatur indirekt zu berechnen, beruhen auf dem bekannten Versuche von Thomson und Joule über die Temperaturveränderungen eines Gases bei Ausdehnung ohne äussere Arbeitsleistung. Sie wurden von ihm selbst (l. c.) und Jochmann (Beiträge zur Theorie der Gase, Programm des Kölnischen Realgymnasiums. Berlin, 1859, Schlömilch's Zeitschrift für Math. u. Phys., Bd. 5, p. 24—39 u. 96—131) der Berechnung unterzogen. Eine etwas andere Formel stammt von Weinstein (Dissertation, Berlin 1881, metronomische Beiträge der kaiserl. Normalaichungskommission 1881 No. 3). Derselbe giebt auf S. 8 seiner Dissertation einen Ausdruck für die Grösse, welche nach unserer Bezeichnung $T:T'$ hiesse, der nur abhängt von der Relation, welche für den zu Grunde gelegten Körper zwischen Druck, Volumen und empirischer Temperatur besteht mit Ausnahme einer einzigen darin vorkommenden Grösse γ . Diese Grösse γ wird ebenfalls aus der Relation zwischen Druck, Volumen und Temperatur, aber nicht der empirischen, sondern der absoluten definiert. Da letztere

Relation natürlich nicht bekannt ist, so müssen zur Ermittlung von γ gewisse Hypothesen herbeigezogen werden. Weinstein findet für diese Grösse verschiedene Werte, je nachdem er die van der Waals'sche oder Clausius'sche Zustandsgleichung zu Grunde legt, und hält schliesslich durch eine Art Kompromiss zwischen beiden Zustandsgleichungen den Wert $\gamma = 2$ für den wahrscheinlichsten; doch scheinen mir gegen alle diese Berechnungen von γ Bedenken möglich zu sein. Die Schlussformel Weinstein's enthält daher, nachdem für γ dieser Wert substituiert wurde, nur mehr Grössen, welche aus der Beziehung zwischen Druck, Volumen und empirischer Temperatur eines Gases gefunden werden können.

Die angenäherte Berechnung der absoluten Temperatur geschieht bekanntlich mittels der Voraussetzung, dass die schwer coerciblen Gase sich angenähert wie sogenannte vollkommene oder ideale Gase verhalten und dass für ein ideales Gas sowohl der Druck bei konstantem Volumen als auch das Volumen der Gewichtseinheit bei konstantem Drucke der absoluten Temperatur proportional sind. Es liegt daher der Gedanke nahe, ob nicht die Berechnung der absoluten Temperatur mit Hilfe der Relationen zwischen Druck, Volumen und empirischer Temperatur, welche bei wirklichen Gasen an Stelle des Boyle-Charles'schen Gesetzes treten, allein schon möglich ist. Diese Relation lässt sich nämlich mit weit grösserer Schärfe durch empirische Formeln darstellen, als die Bestimmung der spezifischen Wärme oder der Temperaturveränderungen durch Ausdehnung etc. möglich ist.

Wir wollen daher zunächst nur von der Relation zwischen Druck, Volumen und empirischer Temperatur und den beiden Hauptsätzen der mechanischen Wärmetheorie ausgehen. Man erhält bekanntlich nach dem zweiten Hauptsatze

$$\frac{T'}{T} = \frac{1}{A} \frac{d_p p}{d t} \frac{d_t Q}{d v}.$$

Dabei ist A das thermische Arbeitsäquivalent $\left(\frac{\text{gross. Cal}}{430 \text{ m Kil}}\right)$
 dQ das Differential der zugeführten Wärme; p ist der Druck auf die Flächeneinheit, von welchem vorausgesetzt wird, dass er auf der ganzen Oberfläche des Körpers gleich ist und die einzige auf den Körper wirkende äussere Kraft darstellt; v ist das Volumen der Gewichtseinheit und die dem Differentialzeichen unten angefügten Indices bezeichnen die Variable, welche bei Bildung des Differentialquotienten als konstant anzusehen ist. Die Grösse $\frac{d_v p}{dt}$ ist unmittelbar durch die Relation zwischen Druck, Volumen und empirischer Temperatur bestimmt; zur Bestimmung von $\frac{d_t Q}{dv}$ dagegen sind im allgemeinen Angaben über spezifische Wärme erforderlich. Sei U die in Wärmemass gemessene innere Energie des Körpers und S dessen Entropie, so ist bekanntlich in dem von uns betrachteten Falle:

$$dQ = dU + A p dv.$$

Sei die als bekannt vorausgesetzte Beziehung zwischen Druck, Volumen und empirischer Temperatur durch die Gleichung ausgedrückt

$$p = f(v, t),$$

so wollen wir setzen

$$dS = \frac{dQ}{T} = d\left(s + \frac{A}{T} \int_v f dv\right)$$

wobei die Integration bloss nach v bei konstant zu erhaltendem t zu verstehen ist. Die wirkliche Ausführung der Differentiation liefert:

$$\frac{dQ}{T} = \frac{A f dv}{T} + A dt \frac{dv}{dt} \left(\frac{1}{T} \int_v f dv \right) + ds,$$

da diess nach dem obigen gleich

$$\frac{dU}{T} + \frac{Afdv}{T}$$

sein muss, so folgt, wenn man nun s und t als independente Variablen betrachtet:

$$\frac{\partial_t U}{\partial s} = T, \quad \frac{\partial_s U}{\partial t} = AT \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{T} \int f dv \right)$$

Aus der ersten dieser beiden partiellen Differential-Gleichungen folgt:

$$U = sT + \varphi(t)$$

wobei $\varphi(t)$ eine vorläufige willkürliche Funktion von t ist. Daher

$$\frac{d_s U}{dt} = sT' + \varphi'(t)$$

und folglich nach der 2. partiellen Differentialgleichung

$$s = \frac{AT}{T'} \frac{d_v}{dt} \left(\frac{1}{T} \int f dv \right)$$

wo die willkürliche Funktion von t wieder unterdrückt wurde, da eine solche selbstverständlich zu dem Integrale nach v hinzutritt.

Setzt man diesen Wert in den anfangs gegebenen Ausdruck dS ein, so folgt ohne Schwierigkeit

$$dQ = \frac{AT}{T'} \frac{d_v f}{dt} dv + A dt \frac{d_v}{dt} \left(\frac{1}{T'} \int \frac{d_v f}{dt} dv \right)$$

Diese Gleichung könnte auch aus der bekannten

$$dQ = \vartheta dt + AT \frac{d_v p}{dT} dv$$

abgeleitet werden.

Man sieht, dass durch die Funktion f und T , also durch den Zusammenhang zwischen Druck, Volumen und absoluter Temperatur dQ bis auf eine als Addend hinzutretende mit dt multiplizierte noch willkürliche Funktion der Temperatur

bestimmt ist, d. h. wenn dieser Zusammenhang gegeben ist, kann bloss mehr zur spezifischen Wärme bei konstantem Volumen eine beliebige Funktion der Temperatur als Addend hinzutreten. Versucht man dagegen aus dieser Gleichung $\frac{d_t Q}{dv}$ zu bestimmen und in die eingangs angeführte Gleichung für $\frac{T'}{T}$ einzusetzen, so erhält man eine Identität. Wir gelangen daher zu dem Schlussresultate, dass die Berechnung der absoluten Temperatur ohne Zuziehung von Angaben über spezifische Wärme oder über die Temperaturänderung bei Ausdehnung etc. aus der blossen Beziehung zwischen Druck, Volum und empirischer Temperatur für beliebige Körper unmöglich ist.

Die willkürliche Funktion der Temperatur fällt, wie übrigens ebenfalls schon Lord Kelvin bemerkte, vollkommen aus, sobald man die Differenz der spezifischen Wärme γ_p bei konstantem Drucke und γ_v bei konstantem Volumen berechnet. Dieselbe findet sich:

$$\gamma_p - \gamma_v = \frac{d_p Q}{dt} - \frac{d_v Q}{dt} = - \frac{AT \left(\frac{d_v p}{dt} \right)^2}{T' \frac{d_t p}{dv}}.$$

Wenn man daher aus den Versuchen Regnaults und Eilhard Wiedemanns mit genügender Sicherheit als bewiesen annähme, dass für Luft und Wasserstoff $\gamma_p - \gamma_v$ konstant ist, so würde folgen

$$\log \text{ nat } T = - \frac{A}{\gamma_p - \gamma_v} \int dt \frac{\left(\frac{d_v p}{dt} \right)^2}{\frac{d_t p}{dv}}.$$

Doch sieht man, dass jedenfalls der Ausdruck

$$\frac{1}{(\gamma_p - \gamma_v) \frac{d_t p}{dv}} \cdot \frac{d_v p}{dt}$$

bloss Funktion der Temperatur sein darf, dass also weder mit dem van der Waals'schen noch dem Clausius'schen Gesetze eine vollkommene Konstanz von $\gamma_p - \gamma_v$ vereinbar ist. Nur sehr genaue Beobachtungen über $\gamma_p - \gamma_v$ respektive über die Abhängigkeit von γ_p und $\gamma_p : \gamma_v$ von der Temperatur könnten daher zur Bestimmung der absoluten Temperatur auf diesem Wege führen; aber immerhin wäre es sehr wünschenswert, sich durch experimentelle Durchführung der Bestimmung der absoluten Temperatur auch auf diesem Wege eine willkommene Kontrolle zu verschaffen.

Natürlich liefert obige Formel ohne weiteres auch die Gleichung zur Berechnung der Versuche von Thomson und Joule. Wenn sich ein Gas ohne Wärmezufuhr oder Abgabe und ohne Arbeitsleistung nicht umkehrbar um dv ausdehnt, so ist, nachdem sich alle etwa entstandenen Störungen wieder beruhigt haben und deren leb. Kraft in Wärme übergegangen ist, der Endzustand offenbar derselbe, als ob es sich in umkehrbarer Weise ausgedehnt hätte und ihm dabei die zur Arbeitsleistung erforderliche Wärme $Ap dv$ zugeführt worden wäre. Wir finden daher die im ersten Falle entstehende Temperaturvermehrung dt , indem wir in obiger Formel setzen $dQ = Ap dv$, wodurch sich ergibt

$$Ap dv = \frac{AT}{T'} \frac{d_v p}{dt} dv + \gamma_v dt$$

$$\frac{T}{T'} = \frac{1}{\frac{d_v p}{dt}} \left(p - \frac{\gamma_v}{A} \frac{dt}{dv} \right) = \frac{1}{\frac{d_v p}{dt}} \left\{ p - \frac{1}{A} \frac{dt}{dv} \left[\gamma_p + \frac{AT}{T'} \frac{\left(\frac{d_v p}{dt} \right)^2}{\frac{d_t p}{dv}} \right] \right\}$$

oder

$$\frac{T}{T'} = \frac{\left(p - \frac{\gamma_p}{A} \frac{dt}{dv} \right) \frac{d_t p}{dv}}{\frac{d_v p}{dt} \left(\frac{d_t p}{dv} + \frac{d_v p}{dt} \frac{dt}{dv} \right)}$$

Die Ausdehnung dieser Formel auf endliche Prozesse hat keine Schwierigkeit.

So lange nicht, wie oben erwähnt, sehr genaue Versuche über die Abhängigkeit von γ_p und $\gamma_p : \gamma_v$ von der Temperatur vorliegen, scheint der Thomson-Joule'sche Versuch noch immer die beste Basis zur Berechnung der absoluten Temperatur zu sein. Da derselbe in neuerer Zeit wiederholt wurde, so würde es sich wohl lohnen, neue alle älteren und neueren Erfahrungen in denkbar genauester Weise berücksichtigende Rechnungen durchzuführen; zu diesem Zwecke müssten aber die Formeln genau den Modalitäten der jeweiligen Versuche angepasst werden, worauf ich ein andermal zurückzukommen hoffe.
