

DK 536.72

# Zum ersten Hauptsatz der Thermodynamik

Von Ulrich Grigull VDI, München

*Die Definition der inneren Energie mit Hilfe der adiabaten Wand stößt auf begriffliche Schwierigkeiten. Es wird daher vorgeschlagen, Wärmeübertragung durch Schutzheizung oder Schutzkühlung hierbei auszu-schließen.*

## 1. Herkömmliche Definitionen der inneren Energie und der Wärme

Obwohl die klassische Thermodynamik seit dem Anfang dieses Jahrhunderts als abgeschlossen gilt, ist die Art ihrer Darstellung noch einem merklichen Wandel unterworfen, der insbesondere infolge der strengeren Begründung der Grundbegriffe durch *C. Carathéodory* [1] und *M. Born* [2] beeinflußt wurde. In den meisten neueren Lehrbüchern verwenden die Verfasser die Überlegungen von *M. Born*, auch zum Einführen der inneren Energie und der Wärme in Verbindung mit dem ersten Hauptsatz. Diese heute bevorzugte Darstellung des ersten Hauptsatzes sei im folgenden kritisch betrachtet, und zwar der Einfachheit halber unter Beschränkung auf geschlossene (massedichte) thermodynamische Systeme. Auch wird vorausgesetzt, daß die Begriffe thermodynamisches System, Zustand, Zustandsgröße und Zustandsänderung bereits erklärt sind.

Man nehme vorübergehend an, daß der erste Hauptsatz in der Form

$$U_2 - U_1 = Q_{12} - A_{12} \dots \dots \dots (1)$$

bekannt sei. Diese Beziehung sagt aus, daß beim Übergang von einem Zustand 1 auf einen Zustand 2 die Summe der äußeren Einwirkungen auf das System (*M. Planck*), nämlich die zugeführte Wärme  $Q_{12}$  und die zugeführte Arbeit  $-A_{12}$ , die Änderung  $U_2 - U_1$  einer Zustandsgröße  $U$ , der inneren Energie, bewirkt. Änderungen der kinetischen und der potentiellen Energie des Systems sollen hier keine Rolle spielen.

Da in Gl. (1) nur die Arbeit  $A$  aus der Mechanik her bekannt ist und als definiert gilt, können mit dieser einen Gleichung nicht zwei neu einzuführende Größen  $U$  und  $Q$  definiert werden. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, benutzt man die adiabate (wärmedichte) Wand als Hilfsmittel. Da der Wärmebegriff noch nicht eingeführt ist, müssen die Eigenschaften der adiabaten Wand ohne diesen Begriff erklärt werden. Danach soll ein von adiabaten Wänden umgebenes, im inneren Gleichgewicht befindliches System keine Zustandsänderung erleiden, solange nicht Arbeit zu- oder abgeführt wird. Für ein derart isoliertes System (adiabate Isolierung) kann man statt Gl. (1)

$$U_2 - U_1 = - A_{12} \dots \dots \dots (2)$$

schreiben. Diese Gleichung wird als erster Hauptsatz bezeichnet. Sie definiert zugleich die innere Energie  $U$  und liefert für  $U$  eine Meßanweisung, da Arbeit meßbar ist. Für ein System mit diabaten (wärmedurchlässigen) Wänden gilt Gl. (2) nicht. Vielmehr sind Zustandsänderungen und damit Änderungen von  $U$  auch ohne Arbeitszu- oder Arbeitsabfuhr möglich. Für die zusätzlichen Änderungen von  $U$  hat man in Gl. (2) einen neuen Summanden  $Q$  eingeführt und schreibt für dieses System (diabate Wand)

$$Q_{12} = U_2 - U_1 + A_{12} \dots \dots \dots (3)$$

Der Anteil  $Q_{12}$  der Energieänderung, der nicht durch Arbeitsübertragung zustande kommt, wird Wärme genannt, die durch Gl. (3) als definiert gilt.

Gegen diese Einführung der inneren Energie und der Wärme in die Thermodynamik lassen sich einige Bedenken geltend machen, die teils systematischer, teils grundsätzlicher Art sind.

1. Wärme und Arbeit werden in den vorstehenden Herleitungen sehr verschieden behandelt, obwohl sie nach Gl. (1) die gleiche Bedeutung haben, nämlich die einer Energie, die die Systemgrenzen überschreitet. Die Übertragung von Wärme und Arbeit bildet die einzigen Wechselwirkungen des geschlossenen thermodynamischen Systems mit der Umgebung oder mit Nachbarsystemen. Dagegen erscheint nach Gl. (3) die Wärme nur als Defizit zwischen der Arbeit und der Energieänderung. Die Ursache einer Wärmeübertragung bleibt nach Gl. (3) völlig unbestimmt. Es liegt allerdings im Sinne der Verfasser, die Bedeutung der Wärme für die Thermodynamik zu verkleinern; denn sie wollen zeigen, daß die innere Energie ohne den Begriff der Wärme definiert werden kann, der außerdem „der atavistische Charakter einer unzerstörbaren Substanz anhaftet“ [2].

2. Zur Definition der inneren Energie  $U$  nach Gl. (2) dient die adiabate Wand als Hilfsmittel. Die Eigenschaften einer solchen Wand lassen sich aber nur durch eine negative Vorschrift angeben, nämlich die, daß das System bei gehinderter Arbeitsübertragung keine Zustandsänderung erleiden soll. Die adiabate Wand muß danach das System gegen Phänomene abdichten, die nach Anzahl und Art unbekannt sind. Denn da man weder Temperatur noch Wärme zum Beschreiben der Eigenschaften einer adiabaten Wand benutzen darf, fehlt jede positive Vorschrift, wie eine solche Wand herzustellen wäre. Es erscheint kaum vorstellbar, daß mit solchen dürftigen Angaben etwa ein Dewar-Gefäß konstruiert werden könnte, das eine gute Annäherung an die adiabate Wand bildet. In der Thermodynamik kennt man ähnliche Hilfsmittel, z. B. die halbdurchlässige Wand nach *J. W. Gibbs* [3], mit deren Hilfe sich Stofftrennungen und Stoffvereinigungen reversibel ausführen lassen. Aber für diese halbdurchlässige Wand bestehen eindeutige und positive Vorschriften; sie soll für eine Komponente völlig durchlässig, für die anderen Komponenten völlig dicht sein. Beim Herstellen und Prüfen einer halbdurchlässigen Wand braucht nicht mit unbekanntem Phänomenen gerechnet zu werden.

3. Bei der Definition der inneren Energie nach Gl. (2) ist von der wichtigen Eigenschaft der Wärme weder unmittelbar noch mittelbar Gebrauch gemacht worden, nämlich daß sie eine Energie ist, die nur infolge eines Temperaturunterschieds übertragen werden kann. Man könnte sogar die zu Gl. (3) führenden Gedankengänge umkehren und die Arbeit als jene Energie bezeichnen, die durch andere Mechanismen, aber nicht infolge eines Temperaturunterschieds übergeht.

2. Vorschlag zu einer neuen Definition

Im folgenden wird zur Definition von innerer Energie und Wärme ein anderer Weg ohne das Hilfsmittel der adiabaten Wand, aber unter Benutzung der Temperatur gewählt, die als neue Grundgröße durch den nullten Hauptsatz bereits in die Thermodynamik eingeführt worden ist. Man denke sich ein System, das von der Umgebung oder von Nachbarsystemen Arbeit empfängt oder an diese abgibt und dessen Temperatur ständig mit der Temperatur seiner Umgebung übereinstimmt. Hierzu kann das System von einem zweiten System umgeben sein, dem von außerhalb z. B. so viel elektrische Arbeit zugeführt wird, daß

beide Systeme ständig die gleiche Temperatur haben. Da die Temperatur und die Temperaturmessung bekannt sind, bestehen keine grundsätzlichen Schwierigkeiten gegen eine solche Einrichtung. Es genügt, irgendeine empirische Temperatur zur Kontrolle der Temperaturgleichheit zu benutzen. In einem solchen System ist die Arbeitszufuhr gleich der Erhöhung der inneren Energie; man erhält als Definitionsgleichung der inneren Energie für  $T_s = T_\infty$

$$U_2 - U_1 = -A_{12} \dots \dots \dots (4),$$

wenn  $T_s$  und  $T_\infty$  die Temperatur des Systems bzw. der Umgebung bedeuten. Diese zur Definition von  $U$  vorgeschlagene Einrichtung ist im Kalorimeter mit elektrischer, regelbarer Schutzheizung, dem sog. adiabaten Kalorimeter, längst verwirklicht. Es sei bemerkt, daß zu Gl. (4) nur der Begriff Temperatur, nicht der Begriff Wärme gebraucht wurde.

Zur Definition der Wärme gibt es außer Gl. (3) zwei weitere Möglichkeiten. Man kann das System gegen Arbeitsübertragung abdichten (arbeitsdichte Isolierung) und die Gleichung

$$U_2 - U_1 = Q_{12} \dots \dots \dots (5)$$

anschreiben. Da die verschiedenen Arten von übertragener Arbeit (Volumarbeit, elektrische Arbeit usw.) bekannt sind, muß es grundsätzlich gelingen, arbeitsdichte Systemgrenzen zu schaffen. Man kann aber auch die linke Seite von Gl. (1) gleich null setzen, indem man das System einem Kreisprozeß unterwirft. Dann wird

$$\oint dA = \oint dQ \dots \dots \dots (6),$$

d. h. die algebraische Summe aller vom System abgegebenen Arbeiten ist gleich der algebraischen Summe aller verschwundenen Wärmen im System. Die Definitionen von  $Q$  nach Gl. (5) und (6) sind einander gleichwertig.

Bei einem Vergleich zwischen Gl. (5) und (4) erscheint die Wärme als jene Energie, die unter der Wirkung einer Temperaturdifferenz übertragen wird, da bei der arbeits-

dichten Isolierung nach Gl. (5) zugleich die einschränkende Bedingung für Gl. (4) aufgehoben ist. Diese Eigenschaft der Wärme tritt aber erst nachträglich hervor; sie wurde bei der Definition von  $U$  nicht ausdrücklich benutzt.

Bei der vorstehend beschriebenen Definition von  $U$  wird nicht die adiabate Wand als Hilfsmittel, sondern die Temperatur  $T$  als Grundgröße verwendet. Damit bleiben  $U$  und alle weiteren von  $U$  hergeleiteten Größen auf Systeme beschränkt, die eine Temperatur haben. Will man die Thermodynamik auch auf Systeme ohne Temperatur anwenden, so kann man die adiabate Wand als Axiom einführen, wie es in einer neuen Axiomatik der Thermodynamik [4] auch geschah. Damit sind die begrifflichen Schwierigkeiten, auf die eingangs hingewiesen wurde, behoben. Sofern man sich aber auf Systeme mit Temperatur beschränkt, ist es nicht nötig, ein solches Axiom zusätzlich vorauszusetzen. Dann empfiehlt es sich, die Temperatur auch zur Definition der inneren Energie zu verwenden, wie es vorstehend vorgeschlagen wurde.

Abschließend sei bemerkt, daß Gl. (2) nur eine Teilaussage des ersten Hauptsatzes liefert. Die vollständige Formulierung entspricht Gl. (1); denn nur in dieser Gleichung kommt zum Ausdruck, daß Wärme und Arbeit gleiche Wirkungen hervorbringen können, also einander äquivalent sind.

**3. Schrifttum**

[1] *Carathéodory, C.*: Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik. *Math. Ann.* **67** (1909) S. 355/86.  
 [2] *Born, M.*: Kritische Betrachtungen zur traditionellen Darstellung der Thermodynamik. *Phys. Z.* **22** (1921) S. 218/24, S. 249/52 u. S. 282/86.  
 [3] *Gibbs, J. W.*: On the equilibrium of heterogeneous systems. In: *The collected works of J. W. Gibbs*. Bd. 1. New Haven: Yale University Press 1957; insbes. S. 83/85.  
 [4] *Falk, G., u. H. Jung*: Axiomatik der Thermodynamik. In: *Handbuch der Physik*. Bd. III/2. Hrsggeg. von *S. Flügge*. Berlin/Göttingen/Heidelberg: Springer-Verlag 1959; S. 119/75.

*Eingegangen am 10. 6. 1963*