

# Anthologia Calorica

GEORG JOB

i. R. Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg

**Zusammenfassung:** Zur Frage, durch welche Größe der Begriff Wärme am besten zu beschreiben ist, gibt es eine Reihe widersprüchlicher Auffassungen. Man sollte sie kennen, wenn man sich aus den abweichenden Angaben verschiedener Lehrbücher ein eigenes, konsistentes Bild von den Eigenschaften der Wärme zu machen versucht. In dem folgenden Beitrag werden neun mehr oder minder verbreitete Ansichten in Worten und Formeln kurz charakterisiert und mit Zitaten belegt und veranschaulicht.

## Was ist Wärme? – Eine Frage, viele Antworten

Die Überzeugung, dass Wärme eine Energieform darstellt, ist anderthalb Jahrhunderte alt. Man sollte also erwarten, dass vielleicht nicht jedes Kind, aber doch jeder Physiker oder zu allermindestens jeder Physikprofessor heute ohne viel Wenn und Aber angeben kann, um *welche* Energieform<sup>1)</sup> es sich dabei handelt.

Aber diese Erwartung trügt. Zur Frage, was Wärme eigentlich ist oder wie man sie auffassen sollte, gibt es ein buntes Spektrum von Lehrmeinungen. Nicht einmal der Ansatz, Wärme sei eine spezielle Form der Energie, ist unbestritten. Diese Vielfalt der Auffassungen über einen zentralen Begriff passt schlecht zum Selbstverständnis des Naturwissenschaftlers. Daher werden Abweichungen meist stillschweigend übergangen, obwohl die Gegensätze unübersehbar und unvereinbar sind. Der unkundige Leser sieht sich mit widersprüchlichen Aussagen konfrontiert, die alle im zugehörigen Rahmen richtig sein können, sich aber dennoch nicht, wie er es erwartet, zu einem einheitlichen Bild der Wärme zusammenfügen lassen. Studenten etwa, die sich mit der Wärmelehre befassen müssen und verschiedene Fachbücher zu Rate ziehen, bringt die Auseinandersetzung mit diesen differierenden, jedoch nicht benannten und gegeneinander abgegrenzten Auffassungen in eine missliche Lage. Wie verheerend die Folgen sind, macht K. STIERSTADT in seinem Aufsatz „Was ist Wärme?“ deutlich (siehe Zitat im Block 4). Es wäre zu überlegen, ob sich frustrierende Erlebnisse dieser Art nicht vermeiden oder wenigstens mildern ließen, wenn man nicht die Meinungsverschiedenheiten über den Wärmebegriff verschweigt (wohl aus gut gemeinten lernpsychologischen Gründen), sondern umgekehrt diese Auffassungsunterschiede kenntlich macht und angemessen bespricht. Ziel dieses Beitrages ist es, auf dieses schwelende Problem aufmerksam zu machen.

Als Ursache für diese Meinungsvielfalt kann gelten, dass sich durch eine Energiegröße, ganz gleich wie man sie wählt, jeweils nur gewisse Aspekte des Wärmebegriffes wiedergeben lassen. CLAUDIUS operierte daher mit zwei Wärmegrößen, der einem Körper *zugeführten* Wärme  $Q$  und der in einem Körper *vorhandenen* Wärme  $H$ , die er der kinetischen Energie der ungeordneten Molekularbewegung gleichsetzte<sup>2)</sup>. Aber auch  $H$  und  $Q$  zusammen ergeben keine befriedigende Beschreibung.  $H$  ist heute als Größe ausgestorben und auf manchen Gebieten durch die Enthalpie ersetzt worden, geistert aber als Begriff oder Vorstellung nach wie vor durch viele Lehrbücher (vergleiche etwa die zum zweiten Block der Liste gehörende Zitate).

Das Bekenntnis des Verfassers eines Lehrbuches oder Aufsatzes zu einer bestimmten Auffassung bedeutet noch keineswegs, dass er sich auch konsequent daran hält. Immer wieder verirren sich unbewusst fremde Ausdrucksweisen in den Text, selbst bei Wissenschaftlern wie PLANCK oder GIBBS, die entscheidend an der Entwicklung der thermodynamischen Begriffe mitgewirkt haben.

---

<sup>1)</sup> Die Abgrenzbarkeit der Energieformen gegeneinander wird oft als selbstverständlich unterstellt, erweist sich aber oft als recht problematisch.

<sup>2)</sup> Vgl. etwa R. Clausius: „Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie“ Vieweg: Braunschweig (1864) S.252

## Ansichten über die Wärme im Überblick

In der nachstehenden Liste sind neun verschiedenen Auffassungen des Begriffes Wärme aufgeführt und in Stichworten gekennzeichnet. In der ersten Zeile jedes nummerierten Blockes steht links in Anführungszeichen ein möglicher Name und ganz rechts eine Formel, welche die Wärme durch andere physikalische Größen<sup>3)</sup> umschreibt. Der besseren Vergleichbarkeit wegen wurde versucht, dabei möglichst immer dieselben Variablen  $S$ ,  $T$ ,  $U$  ... zu verwenden. Vor der Formel steht die Angabe „Prozess“- oder „Zustandsgröße“, ein Merkmal, aus dem man auf den rechnerischen Aufwand beim Umgang mit der Wärme schließen kann. Schon das Integralzeichen in der Formel bei den Prozessgrößen lässt diese als die mathematisch schwierigeren erkennen. In den Zeilen danach folgt jeweils eine ganz knappe Kennzeichnung des Wärmebegriffs, sowie einige Angaben zu Verbreitung, Vor- und Nachteilen der jeweiligen Auffassung. In der Liste finden sich auch zwei überlebte, aber in verschiedenen Redewendungen und Begriffsbildungen noch nachklingende oder wieder auftauchende Auffassungen (Block 8 und 9).

- |    |                          |  |   |
|----|--------------------------|--|---|
| 1) | „ <i>orthodox</i> “      | .....  | Prozessgröße $\int T d_a S$               |
|    | <i>Wärme ist:</i>        | die durch thermische Kontakte einem System zugeführte Energie  |   |
|    | <i>Verbreitung:</i>      | unter Thermodynamikern bevorzugte Auffassung   |   |
|    | <i>Vorteil:</i>          | streng definierte Begriffe   |   |
|    | <i>Nachteil:</i>         | abstrakter Kalkül, anwendungsferne Begriffsbildung: Es gibt keinen Wärmeinhalt, keine Wärmeerzeugung, keine Reibungswärme; selbst Begriffe wie Wärmeleitung und Wärmekapazität sind nicht theoriekonform und werden nur mangels besserer Bezeichnungen geduldet. |   |
|    | <i>Bemerkung:</i>        | gilt unter ihren Vertretern als einzig korrekte Auffassung   |   |
|    |                          |  |   |
| 2) | „ <i>mechanistisch</i> “ | .....  | Zustandsgröße $\frac{f}{2} NkT$           |
|    | <i>Wärme ist:</i>        | die in der regellosen Molekularbewegung steckende (kinet.) Energie   |   |
|    | <i>Verbreitung:</i>      | die „herrschende Meinung“ in einführenden Physikbüchern, Enzyklopädien und Lexika  |   |
|    | <i>Vorteil:</i>          | vergleichsweise anschaulich und anspruchslos, wegen dehnbarer Begriffe gut geeignet zur Vermittlung fast jeder Art von Einsicht  |   |
|    | <i>Nachteil:</i>         | so dehnbar wie die Begriffe, so vage sind auch die Erkenntnisse; versagt bei Spinsystemen, Hohlraumstrahlung, entarteten Gasen   |   |
|    | <i>Bemerkung:</i>        | Relikt der mechanistischen Physik des 19. Jahrhunderts   |   |
|    |                          |  |   |
| 3) | „ <i>chaokalorisch</i> “ | .....  | Zustandsgröße $U(S, \dots) - U(0, \dots)$ |
|    | <i>Wärme ist:</i>        | ungeordnete Energie  |   |
|    | <i>Verbreitung:</i>      | beginnt die mechanistische Auffassung zu ersetzen oder zu ergänzen   |   |
|    | <i>Vorteil:</i>          | auch anwendbar auf Spinsysteme, Hohlraumstrahlung, entartete Gase  |   |
|    | <i>Nachteil:</i>         | ähnlich vage Begriffe wie im Falle der mechanistischen Auffassung  |   |
|    | <i>Bemerkung:</i>        | Verallgemeinerung der zu engen mechanistischen Auffassung  |   |

<sup>3)</sup> Es bedeutet  $S$  die Entropie,  $N$  die Atomzahl (bei einfachen Feststoffen) oder Molekelzahl (bei Gasen),  $k$  die BOLTZMANN-Konstante,  $T$  die Temperatur,  $U$  die innere Energie, ferner  $dS = d_a S + d_i S$  das Entropiedifferential, das (in Anlehnung an BRÖNSTED, PRIGOGINE und andere) in einen durch Zustrom von außen und eine durch Erzeugung im Innern hervorgerufenen Beitrag,  $d_a S$  und  $d_i S$ , aufgeteilt ist.

- 4) „reformiert“ ..... Prozessgröße  $\int T dS$
- Wärme ist:* die zu Entropiezufuhr oder Entropieerzeugung erforderliche Energie  
*Verbreitung:* gelegentlich vorgeschlagen und benutzt  
*Vorteil:* erlaubt es, von Wärmeerzeugung durch Reibung, elektrischen Strom, chemische Reaktion usw. zu sprechen  
*Nachteil:* es gibt keinen Wärmeinhalt  
*Bemerkung:* Erweiterung der sehr restriktiven orthodoxen Auffassung
- 5) „anergetisch<sup>4)</sup>“ ..... Zustandsgröße  $TS$
- Wärme ist:* der isotherm nicht als Arbeit verfügbare Teil der inneren Energie  
*Verbreitung:* mehr beiläufig verwendet, selten systematisch benutzt  
*Vorteil:* latente Wärme bei Dehnung, Magnetisierung, Reaktionen usw. sind als Differenzen des Wärmeinhalts berechenbar  
*Nachteil:* nicht erweiterungsfähig auf andere als isotherme Prozesse  
*Bemerkung:* Erweiterung der orthodoxen Auffassung um den Begriff Wärmeinhalt
- 6) „akalorisch“ ..... entfällt
- Wärme ist:* wie Arbeit ein überflüssiger Begriff  
*Verbreitung:* gelegentlich vorgeschlagen, selten praktiziert  
*Vorteil:* vermeidet die unnötige und leicht missverständliche Differenzierung der Energie in Arbeiten und Nichtarbeiten  
*Nachteil:* die Ausschaltung des Wärmebegriffs bei der Diskussion von Wärmeeffekten wirkt paradox  
*Bemerkung:* Verzicht auf die problematischen Prozessgrößen Wärme und Arbeit
- 7) „entropokalorisch“ ..... Zustandsgröße  $S$
- Wärme ist:* keine Energie, sondern identisch mit der Entropie  
*Verbreitung:* sporadisch, jedoch mit zunehmender Tendenz  
*Vorteil:* frei von abstrakten Größen, alle Rechengänge kurz und anschaulich, mit der außerwissenschaftlichen Wärmeverstellung voll kompatibel  
*Nachteil:* widerspricht alten Denkgewohnheiten, Wärmeleitung in Medien ohne merkliche thermische Ausdehnung (in der Technik häufig vorkommend) ist als Energiefluss einfacher darstellbar als als Entropiefluss  
*Bemerkung:* Abkehr von der Zwangsvorstellung, Wärme sei eine Energieform
- 8) „archekalorisch<sup>†</sup>“ ..... bei reversiblen Vorgängen Zustandsgröße  $S$
- Wärme ist:* ein der elektrischen Ladung oder einem Stoff vergleichbares Fluidum  
*Verbreitung:* nur in Namen von Wärmegrößen und -begriffen überlebend  
*Vorteil:* besonders einfach und anschaulich  
*Nachteil:* wegen der angenommenen Wärmeerhaltung falsche Deutung vieler Wärmeeffekte (etwa der Reibungswärme)  
*Bemerkung:* erste Erfolge bei der quantitativen Beschreibung der Wärmeeffekte

<sup>4)</sup> Anergie  $\equiv$  „Unarbeit“. In der technischen Thermodynamik bezeichnet man das Produkt  $T_0 \cdot S$ , in dem  $T_0$  die Umgebungstemperatur bedeutet, als *Anergie*;  $U - T_0 S$  wird *Exergie* genannt.

- 9) „kinetokalorisch“ ..... entfällt  
*Wärme ist:* die Folge unsichtbarer Teilchen- oder Ätherschwingungen  
*Verbreitung:* als qualitative Beschreibung weitest verbreitet  
*Vorteil:* erklärt modellhaft eine Vielzahl von Erscheinungen  
*Nachteil:* nur qualitativ  
*Bemerkung:* erste Versuche zu einem atomistischen Verständnis der Wärmeeffekte

## Zitate

### 1. „Orthodoxe“ Auffassung ..... Prozessgröße $\int T d_a S$

G. KORTÜM / H. LACHMANN: „Einführung in die chemische Thermodynamik“, Verlag Chemie, Weinheim 1981

S. 16: Der Begriff „Wärme“ ist schwer zu definieren ... Die Erkenntnis, dass Wärme eine Energieform darstellt, wurde relativ spät gewonnen.

S. 60: Der Energiesatz verlangt, dass in diesem Fall [nicht vollständig adiabatischer Prozess] eine weitere Energieform  $Q$  zwischen System und Umgebung ausgetauscht worden sein muss, so dass  $Q = \Delta U - A$ .  $Q$  wird als Wärme bezeichnet, sie stellt die Differenz zwischen der Änderung der inneren Energie eines Systems und der zwischen System und Umgebung ausgetauschten Arbeit bei beliebigen Prozessen dar. Durch diese Definition wird die Wärme auf schon bekannte Größen zurückgeführt, sie ist nichts anderes als eine Energieform.

M. BORN: „Kritische Betrachtungen zur traditionellen Darstellung der Thermodynamik“  
 Physik. Zeitschr. 1921, 22, 218 ... 286

S. 221: Sobald man erkannt hat, dass Körper erwärmt werden können, ohne dass die umgebenden Körper ihnen Wärme abgeben, nämlich etwa durch Aufwendung mechanischer Arbeit, verliert der Begriff der Wärmemenge zweifellos seinen Inhalt. Erst muss das Gesetz dieser Verwandelbarkeit bekannt sein, bevor man wissen kann, unter welchen speziellen Vorichtsmaßnahmen die Warmheit durch eine Quantitätsgröße „Wärmemenge“ gemessen werden darf. Wir werden daher den Begriff Wärmemenge zunächst nicht einführen und ihn erst nachträglich an die im ersten Hauptsatz formulierten Erfahrungen anschließen.

1. Hauptsatz: Um einen Körper (oder ein System von Körpern) von einem bestimmten Anfangszustand zu einem bestimmten Endzustand auf adiabatische Weise zu bringen, ist immer ein und dieselbe mechanische Arbeit (bzw. äquivalente elektrische Energie) notwendig, unabhängig von der Art des Überganges. Hält man den Anfangszustand fest, so ist demnach die Arbeit  $A$  nur noch von den Parameterwerten des Endzustandes abhängig; man schreibt  $A = U - U_0$  wo  $U$  eine Funktion des Zustandes ... und  $U_0$  ihr Wert im Anfangszustand ist.  $U$  heißt die Energie des Systems.

S. 222: Jetzt können wir die Wärmemenge auch für ganz beliebige Prozesse definieren: dazu muss angenommen werden, dass die Energie als Funktion des Zustandes bekannt und die bei einem beliebigen Prozess aufgewandte Arbeit gemessen sei, dann ist die bei dem Prozess zugeführte Wärme  $Q = U - U_0 - A$ . Im folgenden spielt der Begriff Wärme keine selbstständige Rolle; wir gebrauchen ihn durchaus nur als kurze Bezeichnung der Differenz von Energiezunahme und zugeführter Arbeit.

2. „Mechanistische“ Auffassung ..... Zustandsgröße  $\frac{f}{2} Nk T$

C. GERTHSEN / H. O. KNESER / H. VOGEL: „Physik“; Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1986

S. 193: Was ist Wärme? Die ganze Wärmelehre lässt sich in einem Satz zusammenfassen: Wärme ist ungeordnete Molekülbewegung. Wir beginnen mit der Feststellung, dass Wärmeenergie nichts anderes ist als kinetische<sup>5)</sup> Energie der ungeordneten Molekülbewegung.

S. 196: Freiheitsgrade Moleküle können nicht nur Translationsenergie haben, sondern auch Rotationsenergie. Außerdem können ihre Bestandteile ... gegeneinander schwingen. Jede solche unabhängige Bewegungsmöglichkeit nennt man einen *Freiheitsgrad*. Bei einer Schwingung sind ... kinetische und potentielle Energie im Mittel gleich groß. Daher hat ein Teilchen im Kristall i. allg. 6 Freiheitsgrade, 3 der kinetischen, 3 der potentiellen Schwingungsenergie. Es gilt der *Gleichverteilungssatz* ...: *Auf jeden Freiheitsgrad entfällt im thermischen Gleichgewicht die gleiche mittlere Energie, und zwar für jedes Molekül  $W_{FG} = (1/2) kT$* . Ein Molekül mit  $f$  Freiheitsgraden enthält also die mittlere Gesamtenergie  $W_{mol} = (f/2) kT$ .

S. 197: Wärmekapazität Ein homogener (aus lauter gleichen Molekülen bestehender) Körper der Masse  $M$  enthält  $M/m$  Moleküle der Masse  $m$ . Jedes davon braucht die Energie  $(1/2)fk(T_2 - T_1)$ , um von  $T_1$  nach  $T_2$  zu gelangen, der ganze Körper braucht also die Energie  $\Delta W = (M/m) (f/2) k \Delta T$ . Man nennt das Verhältnis  $C = \Delta W / \Delta T = (M/m) (f/2) k$  die *Wärmekapazität* des Körpers. Bezogen auf 1 kg eines bestimmten Stoffes erhält man die *spezifische Wärmekapazität*  $c = \Delta W / (M \Delta T) = (f/2) k$ .

S. 199: Kalorimeter Die spezifische Wärmekapazität  $c$  kann mit dem *Mischungskalorimeter* bestimmt werden. In einem Gefäß bekannter Wärmekapazität  $C_w$  befindet sich eine Wassermasse  $m_1$  der Temperatur  $T_1$ . Der Probekörper, dessen  $c$  gemessen werden soll, hat die Masse  $m_2$  und wird auf  $T_2$  erhitzt. Lässt man ihn in das Kalorimeter fallen, stellt sich nach einer Weile eine Mischungstemperatur  $T_m$  ein. Der Energiesatz fordert Gleichheit von abgegebener und aufgenommener Wärmemenge:  $Q_2 = cm_2(T_2 - T_m) = Q_1 = (c_0 m_1 + C_w) (T_m - T_1)$ .  $c_0$  ist die spezifische Wärmekapazität des Wassers. Es folgt  $c = \dots$ .

S. 201: Der erste Hauptsatz der Wärmelehre Führt man einem System von außen die Wärmeenergie  $\Delta Q$  zu, so kann sie teilweise zu einer Arbeitsleistung  $-\Delta W$  verbraucht werden ... . Der Rest von  $\Delta Q$  führt zur Steigerung der inneren Energie  $U$  des Systems um  $\Delta U$ :  $\Delta Q = \Delta U - \Delta W$ . Die innere Energie kann Bewegungsenergie der Moleküle sein ... , also zu einer Erwärmung führen ... . Sie kann aber auch zum Umbau oder zum Aufbrechen des Festkörper- oder Flüssigkeitsverbandes dienen (Schmelz-, Verdampfungs-, Lösungsenergie). Sie kann auch in Arbeit gegen chemische und elektro magnetische Kräfte bestehen.

R. W. POHL: „Mechanik, Akustik, Wärmelehre“, S. 248ff; Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1962

S. 244: Das Verständnis der Wärmelehre wird erleichtert, wenn man das früher so oft angewandte Wort „Wärmemenge“ ganz vermeidet und vom Worte Wärme nur sparsam Gebrauch macht.

S. 248: Das Wort Wärme wird leider noch immer nebeneinander in zwei verschiedenen Bedeutungen benutzt. Meist kennzeichnet es nicht eine besondere Form der Energie, wie es die Worte potentielle, kinetische, elektrische und magnetische Energie tun. Meist kennzeichnet das Wort Wärme lediglich eine besondere Art, in der Energie aus einer Stoffmenge in eine andere *übergeht*: Es ist der Übergang, der *unter Ausschluss aller sonstigen Hilfsmittel* allein durch eine *Temperaturdifferenz* verursacht wird. Wir nennen einen solchen Übergang kurz

<sup>5)</sup> Wärme und Wärmeenergie werden synonym gebraucht. Später wird stillschweigend – im Widerspruch zur Feststellung am Anfang – auch der potentielle Anteil der Schwingungsenergie der Wärmeenergie zugerechnet.

„thermisch“, vermeiden also zur Kennzeichnung dieses Übergangs das Wort Wärme. – Im Sonderfall bezeichnet Wärme den kinetischen Anteil einer inneren Energie. Wir werden es allein in diese Bedeutung benutzen.

### 3. „Chaokalorische“ Auffassung ..... Zustandsgröße $U(S, \dots) - U(0, \dots)$

F. J. DYSON: „What Is Heat?“; Scientific American 1954, 191, No. 3 (September), 58...63 p. 58: Heat is disordered energy. So with two words the nature of heat is explained. ... Energy can exist without disorder. For example, a flying rifle bullet or an atom of uranium 235 carries ordered energy. ... When the bullet hits a steel plate and is stopped, the energy of its motion is transferred to random motions of the atoms in the bullet and the plate. This disordered energy makes itself felt in the form of heat ... When the [uranium] atom fissions, the energy of motion of the flying fragments is converted by collisions into random motions of the electrons and other atoms nearby in the surrounding matter—that is to say, into heat. ... These two examples illustrate the general principle that energy becomes heat as soon as it is disordered. It is conversely true that disorder can exist without energy, and that disorder becomes heat as soon as it is energized. ... To see how heat is produced by adding energy to disorder, consider the air in a bicycle pump. Before compression the air atoms are already moving at random in all directions; in other words this is a disordered system, and its energy is in the form of heat, though we do not feel it because the air is only at room temperature. Now if you pump vigorously, compressing the air rapidly, it heats up; the pump becomes hot to the touch. The air has the same disorder it had before, but more energy. By doing work you have pushed more energy into the air, and the observed production of heat is just the effect of this addition of energy to the pre-existing disorder.

p. 61: Like other forms of energy, when electromagnetic waves are disordered they become heat. So disordered electromagnetic energy is a form of heat, which belongs to empty space, just as disordered motion of atoms is a form of heat, which belongs to matter.

K. STIERSTADT: „Was ist Wärme? – Erfahrungen mit einem Vorlesungskonzept“; Phys. Bl. 1983, 39, 126 ... 128 *„verbal chaokalorisch, faktisch reformiert“*

S. 126: Die Fragen „Was ist Wärme, was ist Temperatur?“ werden von etwa 90% der Physikstudenten im Vorexamen und von etwa 65% im Hauptexamen falsch oder sehr unvollständig beantwortet. ... Inzwischen wissen wir aber, dass sie [die Wärmelehre] eines der begrifflich schwierigsten Gebiete der Physik ist. ...

S. 127: Ich habe die 30 gebräuchlichsten Lehrbücher der allgemeinen Physik und der Wärmelehre sowie einige Lexika daraufhin durchgesehen, ob die Begriffe Wärme und Temperatur vernünftig eingeführt sind. Das Ergebnis ist niederschmetternd: Insgesamt habe ich für die Temperatur (bzw. die Wärme) 10 (bzw. 9) befriedigende und 25 (bzw. 26) unbefriedigende Erklärungen der genannten Art gefunden. ... [STIERSTADT propagiert als Konsequenz davon eine Wärmelehre auf quantenstatistischer Grundlage, die er in Stichworten skizziert:] Wärme ist eine Form ungeordneter Energie. Temperatur ist ein Maß für die Änderung dieses ungeordneten Anteils. Quantitativer Ausdruck für die Unordnung ist notwendig, z. B. die Zahl  $\omega$  der möglichen Energiezustände. ... [Weitere Schritte seines „Königsweges“ sind:]

$$[\omega \text{ „geglättet“}] \quad \Omega(E) \equiv \int_E^{E+\delta E} \omega(E') dE', \quad \text{Definition der Temperatur: } T \equiv 1/k (\partial \ln \Omega / \partial E)^{-1},$$

$$\text{Definition von Arbeit } \Delta W \text{ und Wärme } \Delta Q: \quad \Delta(\ln \Omega) = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \Delta E + \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} \Delta V \equiv \frac{\Delta Q}{kT} - \frac{\Delta W}{kT} \text{ usw.}$$

#### 4. „Reformierte“ Auffassung ..... Prozessgröße $\int T dS$

J. N. BRØNSTED: „Principles and Problems in Energetics“, Interscience Publishers, New York, London 1955

S. 2: ... der Verfasser dieses Buches macht auf einige Ungenauigkeiten in der herkömmlichen Deutung aufmerksam, die auf eine Mehrdeutigkeit der Grundbegriffe zurückzuführen sind. Dies gilt besonders für den Wärmebegriff, der in der klassischen Darstellung nur im Fall der Wärmeleitung befriedigend definiert ist.

S. 56: Daher scheint es vertretbar und sprachlich konsequent ... allgemein den gleichen Namen für  $\delta Q$  in der Gleichung  $T dS = \delta Q$  zu verwenden, ganz gleich, ob die Entropie dem System von außen zugeführt oder in seinem Innern erzeugt wird.

W. RUPPEL: „Entropie und Wärme“ in Konzepte eines zeitgemäßen Physikunterrichts, Heft 1, Schroedel Verlag, Hannover 1977.

S. 92: Der Gebrauch des Wortes Wärme ist so verworren und hat sich historisch so wenig im Einklang mit dem Kalkül der Thermodynamik entwickelt, dass das Wort „Wärme“, ganz im Gegensatz zur „Entropie“, mehr als ein Hindernis als ein Hilfsmittel beim Verständnis der Thermodynamik ist.

G. FALK / W. RUPPEL: „Energie und Entropie“, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1976.

S. 92: Die zur Energieform<sup>6)</sup> Wärme gehörige extensive Variable ... hat den Namen *Entropie*  $S$ . Es ist also die Energieform  $Wärme = T dS$ . Die intensive Variable  $T$  heißt die absolute Temperatur. Durch [diese Gleichung] werden die beiden Variablen  $T$  und  $S$  ... auf einmal eingeführt. ... Die Wärme ist aber kein *Energieanteil*, sondern eine Energieform. Ebenso sind Sätze wie „Wärme ist ungeordnete Bewegung von Teilchen“ oder „Wärme ist kinetische Energie der Teilchen“ irreführend; denn sie besagen, dass Wärme eben kinetische Energie, also doch wieder ein *Energieanteil* sei. Dass aber Wärmeenergie nicht in einem System „drinsteckt“, sondern nur bei *Energieaustausch* auftritt, wie alle Energieformen, ist der springende Punkt der Thermodynamik, auf den man nicht hartnäckig genug hinweisen kann.

#### 5. „Anergetische“ Auffassung ..... Zustandsgröße $TS$

H. H. STEINOUR: „Heat and Entropy“, J. Chem. Educ. 1984, 25, 15...20.

p. 16: With these considerations in mind it is instructive to examine the familiar equation which divides internal energy,  $E$ , into two parts,

$$E = A + TS, \tag{1}$$

one of which,  $A$ , is energy which, in so far as it can be released, is able to do work at temperature  $T$ . The quantity  $A$  can, therefore, be regarded as the work content at temperature  $T$ , and it is, in fact, often called work content. Thus,  $TS$  appears to be cast for the role of heat content ... These views on the significance of equation (1) may be compared with the following statement by SACKUR (16): "The energy  $U$  of a body is the sum of two parts, *viz.*, the heat energy and the so-called volume energy, the increment of which is the work done in an isothermal compression." It is evident that in this statement  $TS$  is called the heat energy of the body, *i. e.*, its heat content. MACH (12) appears also to have regarded heat as  $TS$ . TREVOR (19) shows clearly that he once thought of heat as  $TS$  ... BERTHELOT (2) and LEAF (5) call  $TS$  "thermal energy". DODÉ (4) calls it "heat energy," and, in one instance, "heat". BABOR and THIESSEN (1) state, significantly, that  $TS$  "is actually heat or some energy form that can only be manifested as heat."

---

<sup>6)</sup> Der Begriff „Energieform“ wird hier ausschließlich im Sinne von „Energie-Übertragungsform“ gebraucht, während die verschiedenen „Energie-Daseinsformen“ (kinetische, potentielle, elektrische usw.) als „Energieanteile“ bezeichnet werden.

6. „Akalorische“ Auffassung ..... entfällt

H. A. BENT: „A Note on the Notation and Terminology of Thermodynamics“; J. Chem. Educ. 1972, 49, 44...46.

p. 44: In chemical thermodynamics one usually needs to keep track of three things: a system, its thermal surroundings, and its mechanical surroundings.... By agreement, the system's *thermal surroundings are encased in rigid, thermally conducting walls*, its *mechanical surroundings by moveable, non-thermally conducting walls*. ... The following abbreviations have been found useful...

$\sigma$  = The system

$\theta$  = The system's thermal surroundings

$w_t$  = The system's mechanical surroundings

... With this notations ... the algebraic expressions of the First and Second Laws ... become

$$\Delta E_{\text{total}} = \Delta E_{\sigma} + \Delta E_{\theta} + \Delta E_{w_t} = 0 \quad (5)$$

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\sigma} + \Delta S_{\theta} \geq 0 \quad (6)$$

Also, always, by definition

$$\Delta S_{\theta} = \Delta E_{\theta} / T. \quad (7)$$

Equations (5)–(7) are applicable to all conventional problems in chemical thermodynamics.

The First Law equation, eqn. (5), is usually written

$$\Delta E = q - w. \quad (8)$$

p. 45: *A Short Dictionary*

$q \equiv$  Energy lost by the thermal surroundings  $\equiv -\Delta E_{\theta}$ ,

$w \equiv$  Energy gained by the mechanical surroundings  $\equiv \Delta E_{w_t}$ ,

$\Delta E \equiv$  Energy-term required to conserve energy  $\equiv \Delta E_{\sigma}$ .

p. 46: In summary, the " $\sigma$ - $\theta$ - $w_t$ -total" notation enables one to express the First and Second Laws of thermodynamics in symmetrical, analogous, easily remembered forms ... The notation brings clarity to the definitions of "q" and "w" and offers one the option of purging from one's thermodynamic vocabulary the often troublesome terms "heat" and "work," by substituting, respectively, these operationally more expressive, if grammatically less succinct, phrases: "energy lost by the thermal surroundings"; "energy gained by the mechanical surroundings."

G. M. BARROW: „Thermodynamics Should Be Built on Energy – Not on Heat and Work“ J. Chem. Euc. 1988, 65, 122...125

p. 122: "Heat" and "work" should vanish from the thermodynamic scene. Look through your thermodynamics textbooks or any chemistry books that deal with thermodynamics or thermochemistry. See what is said about heat and about work. You will find many vague and strange statements. Heat "flows", or "heat is a form of energy", or "heat is energy in transit", or it is "energy at a boundary", or it is "the process", or "the mechanism" by which energy is transferred. Work is "being done" or is "being transformed into heat". We were warned of the difficulties of these words at the birth of modern chemical thermodynamics. In Thermodynamics (McGraw-Hill: New York, 1923, p.53), Lewis and Randall wrote

There are two terms, heat and work, that have played an important part in the development of thermodynamics, but their use often brought an element of vagueness into a science capable of the greatest precision.

The problems that heat and work bring with them continue as thermodynamics is developed. ... We are then led into a quite unnecessary treatment of "inexact differentials" and the introduction of strange symbols—curly d, capital d, d with a crossbar—for the differential. ... Our attachment to "heat" stems from the caloric theory of the 18th and early 19th centuries. That theory held that heat was a manifestation of a material called "caloric". The "caloric period" had come to an end. By continuing to use "heat" we remain in a "modified caloric period". It is time to give up this awkward remnant of the past...

## 7. „Entropokalorische“ Auffassung ..... Zustandsgröße $S$

H. L. CALLENDAR: „The Caloric Theory of Heat and Carnot’s Principle“; Proc. Phys. Soc. 1911, 23, 153 ... 189.

p. 178: No one at that time [19<sup>th</sup> century] appears ... to have realised that entropy was merely caloric under another name.

S. 184: Das Caloricum besitzt eine wichtige Eigenschaft, die wesentlich für ein natürliches Maß der Wärmemenge ist, nämlich bei einem reversiblen Austausch unverändert zu bleiben ... . Wenn wir daher als Maß der Wärmemenge das Caloricum übernehmen, das je nach Temperatur mehr oder weniger Energie besitzt, werden alle Gleichungen und Herleitungen, die Gleichgewichte betreffen, sehr vereinfacht und leichter erhältlich.

H. U. FUCHS: „The Dynamics of Heat“, Springer-Verlag, New York, Berlin ... 1996

S. 65: Die hier eingeführte Größe Wärme, die so viel mit dem alten Begriff des Caloricums gemein hat, trägt eindeutig die Merkmale dessen, was Physiker, Chemiker und Ingenieure Entropie nennen.

S. 66: Deshalb ... sollte die Entropie im ersten Akt des Dramas als zentrale Figur der Wärmelehre erscheinen, nämlich als formales Maß an der Größe Wärme, für die wir sehr brauchbare Alltagsvorstellungen besitzen. Um die Vorstellung weiter zu festigen, wollen wir in Abschnitt 1.3 für die Beschreibung einfacher Wärmeerscheinungen das Wort *Wärme* verwenden. Vom Abschnitt 1.4 an wird dann der Begriff *Entropie* benutzt. Auch danach ist stets die Entropie gemeint, wenn umgangssprachlich von Wärme die Rede ist. In Ausdrücken wie „Der Körper wurde erwärmt“ oder „Bei diesem Vorgang wurde Wärme erzeugt“ soll auch weiterhin das Wort Wärme statt Entropie beibehalten werden.

## 8. „Archekalorische“<sup>†</sup> Auffassung ..... bei reversiblen Vorgängen Zustandsgröße $S$

A. L. LAVOISIER, P. S. DE LAPLACE: „Zwei Abhandlungen über die Wärme von 1780 und 1784“ Ostwalds Klassiker, Band 40, Engelmann, Leipzig 1892.

S. 5: Die Physiker sind nicht einer Meinung über die Natur der Wärme. Mehrere unter ihnen betrachten sie als eine Flüssigkeit welche in der ganzen Natur verbreitet ist und welche die Körper mehr oder weniger durchdringt, je nach dem Grade der Temperatur und der ihnen eigenen Fähigkeit, sie zurückzuhalten. Sie kann sich mit den Körpern verbinden und in diesem Zustande hört sie auf, auf das Thermometer zu wirken und sich von einem Körper zum anderen mitzuteilen. Nur im Zustand der Freiheit, welche ihr gestattet, sich in den Körpern ins Gleichgewicht zu setzen, bildet sie das, was wir freie Wärme nennen.

## 9. „Kinekalorische“<sup>†</sup> Auffassung ..... entfällt

A. L. LAVOISIER, P. S. DE LAPLACE: „Zwei Abhandlungen über die Wärme von 1780 und 1784“ Ostwalds Klassiker, Band 40, Engelmann, Leipzig 1892.

S. 5: Andere Physiker glauben, dass die Wärme nichts ist, als das Ergebnis unmerklicher Bewegungen der Moleküle der Materie. ... Um diese Hypothese zu entwickeln, machen wir darauf aufmerksam, dass bei allen Bewegungen ... ein allgemeines Gesetz besteht, welches

die Geometer mit dem Namen „Gesetz von der Erhaltung der lebendigen Kräfte“ bezeichnet haben.

### Quellen:

- R. CLAUSIUS : „Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie“; Vieweg: Braunschweig (1864), S. 252
- G. KORTÜM / H. LACHMANN: „Einführung in die chemische Thermodynamik“, Verlag Chemie, Weinheim 1981
- M. BORN: „Kritische Betrachtungen zur traditionellen Darstellung der Thermodynamik“ Physik. Zeitschr. 1921, 22, 218...286
- C. GERTHSEN / H. O. KNESER / H. VOGEL: „Physik“; Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo 1986
- R. W. Pohl: „Mechanik, Akustik, Wärmelehre“, S. 248ff; Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1962
- F. J. DYSON: „What is Heat?“; Scientific American 1954, 191, No. 3 (September), 58...63
- K. STIERSTADT: „Was ist Wärme? – Erfahrungen mit einem Vorlesungskonzept“; Phys. Bl. 1983, 39, 126...128
- J. N. BRØNSTED: „Principles and Problems in Energetics“, Interscience Publishers, New York, London 1955
- W. RUPPEL: „Entropie und Wärme“ in Konzepte eines zeitgemäßen Physikunterrichts, Heft 1, Schroedel Verlag, Hannover 1977
- G. FALK / W. RUPPEL: „Energie und Entropie“; Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1976
- H. H. STEINOUR: „Heat and Entropy“; J. Chem. Educ. 1984, 25, 15...20
- H. A. Bent: „A Note on the Notation and Terminology of Thermodynamics“; J. Chem. Educ. 1972, 49, 44...46
- G. M. BARROW: „Thermodynamics Should Be Built on Energy – Not on Heat and Work“ J. Chem. Educ. 1988, 65, 122...125
- G. N. LEWIS / M. RANDALL „Thermodynamics“, McGraw-Hill: New York, 1923, S. 53
- H. L. CALLENDAR: „The Caloric Theory of Heat and Carnot’s Principle“; Proc. Phys. Soc. 1911, 23, 153...189
- H. U. FUCHS: „The Dynamics of Heat“, Springer-Verlag, New York, Berlin, Heidelberg ... 1996
- A. L. LAVOISIER / P. S. DE LAPLACE: „Zwei Abhandlungen über die Wärme von 1780 und 1784“ Ostwalds Klassiker, Band 40, Engelmann, Leipzig 1892