

# Die Entropie als Größe zur Beschreibung der Unumkehrbarkeit von Vorgängen

Udo Backhaus

Zweite, leicht überarbeitete Auflage



# Inhaltsverzeichnis

<b>Vorwort zur 2. Auflage</b>	<b>v</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Einige Möglichkeiten zur Entropieeinführung</b>	<b>7</b>
2.1 Die Entropie als Erhaltungsgröße bei reversiblen Kreisprozessen (klassische Entropieeinführung) . . . . .	7
2.2 Die Entropie als Parameterisierung der Schar reversibler Adiabaten eines Systems (CARATHÉODORY) . . . . .	15
2.3 Die Entropie als Größe zur Beschreibung der Ordnung von Zuständen eines adiabatisch abgeschlossenen Systems (BUCHDAHL) . . . . .	19
2.4 Die Entropieänderung als Maß für die Irreversibilität von Prozessen (GILES) . . . . .	22
2.5 Zusammenfassung . . . . .	25
<b>3 Probleme der Einführung extensiver Grundgrößen</b>	<b>29</b>
3.1 „Definition“ extensiver Grundgrößen durch Festlegung eines Meßverfahrens . . . . .	29
3.2 Komparative Begriffe . . . . .	31
3.3 Extensive Größen . . . . .	34
3.4 Erweiterung von Axiomensystem und Metrisierungsverfahren (G) . . . . .	38
<b>4 Die Entropie als extensive Grundgröße zur Beschreibung der Unumkehrbarkeit von Zustandsänderungen</b>	<b>41</b>
4.1 Grundbegriffe . . . . .	42
4.2 Probleme bei der Anwendung des Metrisierungsverfahrens (G) . . . . .	44
4.3 Erste Erweiterung des Begriffssystems . . . . .	44
4.3.1 Definition und Arten von Prozessen . . . . .	45
4.3.2 Vereinigung von Prozessen . . . . .	46
4.3.3 Zurückspulen von Prozessen . . . . .	46
4.3.4 Überprüfung der Voraussetzungen . . . . .	50
4.3.5 Vorläufige Entropiedefinition . . . . .	52
4.4 Zweite Erweiterung des Begriffssystems . . . . .	54
4.4.1 Mechanische Prozesse . . . . .	55

4.4.2	Verallgemeinerung der Irreversibilitätsmessung auf adiabatische Prozesse . . . . .	56
4.4.3	Folgerungen für den Entropiebegriff . . . . .	59
4.5	Definition der Entropie . . . . .	59
4.6	Zusammenfassung . . . . .	61
<b>5</b>	<b>Beispiele für Rückspulvorgänge und Folgerungen für die Entropie</b>	<b>63</b>
5.1	Beispiele für das gegenseitige Zurückspulen von Prozessen unterschiedlichster Art . . . . .	65
5.1.1	Dissipationsvorgänge spulen sich gegenseitig zurück. . . . .	66
5.1.2	Dissipations- spulen Temperatenausgleichsvorgänge zurück. . . . .	67
5.1.3	Dissipationsvorgänge spulen chemische Reaktionen zurück. . . . .	67
5.1.4	Temperatenausgleichs- spulen Dissipationsvorgänge zurück. . . . .	67
5.1.5	Temperatenausgleichsvorgänge spulen sich gegenseitig zurück. . . . .	67
5.1.6	Chemische Reaktionen spulen Dissipationsvorgänge zurück. . . . .	68
5.1.7	Chemische Reaktionen spulen Temperatenausgleichsvorgänge zurück. . . . .	68
5.1.8	Weitere Rückspulvorgänge . . . . .	68
5.2	Folgerungen aus der Irreversibilität von Dissipations- und Wärmeleitungs- vorgängen . . . . .	69
5.2.1	Dissipationsvorgänge . . . . .	69
5.2.2	Phasenumwandlungen . . . . .	73
5.2.3	Wärmeleitungsprozesse . . . . .	75
5.3	Chemische Reaktionen . . . . .	77
5.3.1	Gewinnung elektrischer Energie . . . . .	78
5.3.2	Irreversibilitätsvergleich durch Zurückspulen . . . . .	78
5.3.3	Verfeinerung der Betrachtungsweise . . . . .	83
5.4	Expansion von Gasen . . . . .	85
5.5	Quantitative Untersuchungen von Temperatenausgleichsvorgängen . . . . .	88
5.5.1	Berechnung der Irreversibilität . . . . .	89
5.5.2	Abschätzung ohne Wärmekraftmaschinen . . . . .	91
5.5.3	Approximation mit realen Wärmekraftmaschinen und Wärmepumpen . . . . .	93
<b>6</b>	<b>Eichung der Entropie</b>	<b>103</b>
6.1	Thermodynamische Temperatur . . . . .	103
6.2	Bestimmung des Zusammenhanges zwischen Energie und Entropie bei idealen Gasen . . . . .	107
6.3	Wahl von Maßstab und Dimension . . . . .	110
<b>7</b>	<b>Vorschläge zur Behandlung der Entropie in der Schule</b>	<b>117</b>
7.1	Anpassung des Argumentationsniveaus an den jeweiligen Adressatenkreis . . . . .	118

7.2	Präzisierung der Vorstellung von der „Energieentwertung“ mit Hilfe des Rückspulkonzeptes . . . . .	120
8	Schluß	131
Anhang 1:	Existenzbeweis für extensive Grundgrößen, die durch (G') definiert werden	133
Anhang 2:	Irreversibilität des Prozesses „isochore Temperaturerhöhung“ für ein ideales Gas	137
	Literaturverzeichnis	139



# Vorwort zur 2. Auflage

Die erste Auflage dieser Arbeit erschien im Jahre 1982 an der Universität Osnabrück als Dissertation zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften, als die Diskussion über die Bedeutung des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik und des Entropiebegriffes für die Physikausbildung in der Schule (und auch in der Hochschule) in der didaktischen Literatur zunehmend an Raum gewann.

Die Arbeit konnte in der Zeit nach ihrem Erscheinen einigen Einfluß auf diese Diskussion gewinnen. Es erschienen mehrere Aufsätze, die ihre Grundideen aufgriffen und weiter konkretisierten, und das zentrale Konzept des *gegenseitigen Zurückspulens irreversibler Prozesse* fand auch Eingang in die Physiklehrpläne einiger Bundesländer.

Ich bin immer wieder um ein Exemplar dieser Arbeit gebeten worden, habe aber seit langem nur noch mein eigenes Original. Da ich hoffe, daß die Erweiterung der Physikausbildung um Aspekte der Nichtgleichgewichtsthermodynamik, der nichtlinearen Dynamik und der Synergetik das Nachdenken über die Rolle des 2. Hauptsatzes neu beleben wird, und ich der Überzeugung bin, daß das in dieser Arbeit entwickelte Rückspulkonzept und seine theoretische Fundierung dazu einen Beitrag leisten kann, habe ich mich entschlossen, eine zweite Auflage herauszugeben.

Ich habe im Moment die Mühe gescheut, die Arbeit durch gründliche Überarbeitung auf den aktuellen Diskussionsstand zu bringen. Sollte diese Auflage auf breites Interesse stoßen, werde ich das in einer weiteren Auflage nachholen. Für dieses Mal habe ich mich darauf beschränkt, in das Literaturverzeichnis einige eigene Folgeveröffentlichungen und andere Aufsätze aufzunehmen, die direkt auf den Ideen dieser Arbeit aufbauen.

Koblenz, im Oktober 1998

Udo Backhaus



# Kapitel 1

## Einleitung

Die Entropie spielt eine universelle Rolle nicht nur in der gesamten Physik, sondern in allen Naturwissenschaften. Ihre große fachwissenschaftliche Bedeutung ist deshalb unbestritten. Der Stellenwert jedoch, der ihr in vielen einführenden Physikbüchern eingeräumt wird, steht in seltsamem Widerspruch zu dieser Einschätzung: „Meist wird sie nur als achtungsgebietende Unverständlichkeit vorgestellt, schnell mit ein paar beruhigend einleuchtenden Bemerkungen über Unordnung oder Wahrscheinlichkeit versehen und dann links liegen gelassen.“ (FALK 1977 ([38], S. 37)) Diese Bemerkungen gelten für die Schulphysik in verstärktem Maße: Dort „gibt es die Entropie, von bloßer Erwähnung abgesehen, bis heute nicht“ (FALK et al. 1977, ([37], S. 5)).

Nun ist die große Bedeutung eines Begriffes in der Fachwissenschaft allein kein hinreichender Grund für seine Behandlung in der Schule. Geht man nämlich davon aus, daß die Hauptaufgabe des schulischen Physikunterrichts – zumindest in der Sekundarstufe I – darin besteht, zu einem tieferen Verständnis der natürlichen und technischen Umwelt beizutragen, dann ist die Einführung einer physikalischen Größe nur gerechtfertigt, wenn sie zu dieser Aufgabe einen Beitrag leistet. Gerade in den letzten Jahren ist aber die Notwendigkeit immer deutlicher geworden, der Entropie – bzw. den durch sie zu beschreibenden Phänomenen – im Zusammenhang mit der Vermittlung eines allgemeinen, d.h. über die Mechanik hinausreichenden, Energiebegriffs größere Beachtung zu schenken.

Bei der Einführung des Energiebegriffes treten nämlich Schwierigkeiten auf, die insbesondere auf der großen Diskrepanz zwischen der in der Schule eingeübten, einseitig den Umwandlungs- und Erhaltungsaspekt betonenden Verwendung einerseits und seiner umgangssprachlichen Bedeutung andererseits beruhen<sup>1</sup>, bei der in zunehmendem Maße Eigenschaften wie „Verknappung“ und „Verteuerung“ im Vordergrund stehen. Der unterschiedliche Gebrauch dieses Begriffes beruht auf zwei gewissermaßen komplementären Aspekten aller Vorgänge, von denen jedoch in vielen Fällen der von der Umgangssprache betonte der auffälligere ist: So drängt sich z.B. bei allen Reibungsphänomenen sofort der

---

<sup>1</sup>Die angebliche Abstraktheit ist wohl weniger ein Merkmal des Energiebegriffs als vielmehr eine Folge seiner Einführung.

Eindruck auf, es geschehe etwas Unwiderruffliches, während die Vorstellung, es bleibe dabei etwas unverändert, sich erst anhand zahlreicher, meist ziemlich raffinierter Experimente und der dem Augenschein widersprechenden Verallgemeinerung ihrer Ergebnisse entsteht („Mit dem beim Autofahren verbrauchten Benzin wird 'im Prinzip' die Luft erwärmt; die auftretenden Temperaturänderungen sind nur so klein, daß sie nicht gemessen werden können.“).

Die einseitige Betonung der Erhaltungseigenschaft leistet deshalb dem Eindruck der Weltfremdheit des Physikunterrichts Vorschub und erschwert das Verständnis der unter Schlagworten wie „Energie- und Umweltkrise“ zusammengefaßten Probleme, die ihren Ursprung gerade in dem „Veränderungsaspekt“ aller Vorgänge haben.

Die systematische Beschreibung dieses Aspektes kann mit Hilfe des Entropiebegriffes geschehen. Seine Behandlung gilt jedoch als zu schwierig für die Schule. Die Ursachen für die Schwierigkeiten, die dem Erlernen dieses Begriffes nicht nur in der Schule, sondern auch in der Universität bisher entgegenstehen, dürften insbesondere in den folgenden Umständen suchen sein:

1. Bei der Einführung der Entropie mit einem Verfahren, das sich an den historischen Weg anlehnt, auf dem sie in die Physik Eingang gefunden hat, ergibt sich die Möglichkeit der Definition einer Zustandsgröße gewissermaßen nebenbei, ohne daß die Suche nach einem Begriff durch die Beobachtung irgendwelcher Vorgänge motiviert worden wäre. Seine Bedeutung ergibt sich – wenn überhaupt – erst später: Der Begriff ist sozusagen vor den Phänomenen da, die durch ihn beschrieben werden können.
2. Für die Entropie gilt, im Gegensatz zu anderen wichtigen extensiven Größen wie Masse, Impuls und Energie, kein Erhaltungssatz.
3. Häufig wird versucht, den Entropiebegriff mit Hilfe von Ordnungsvorstellungen einzuführen und zu veranschaulichen. Dieser Versuch ist insofern problematisch, als diese Vorstellungen ihrerseits ohne den Entropiebegriff nicht hinreichend präzise sind: In den meisten Fällen ist a priori durchaus nicht klar, welcher von zwei Zuständen der geordnetere ist.

Die vorliegende Arbeit geht von der Überzeugung aus, daß physikalische Begriffe eingeführt werden, um Phänomene mit zunehmender Schärfe beschreiben, und daß physikalische Theorien in erster Linie gebildet werden, um Phänomenenbereiche systematisieren zu können. Damit soll den Phänomenen und ihrer engen Beziehung zur physikalischen Theorie eine größere Bedeutung zugeordnet werden, als das im heutigen Schulunterricht gemeinhin der Fall ist, auch wenn nicht behauptet werden soll, die Phänomene seien vor den Begriffen da. Gerade bei der hier vorgeschlagenen Einführung des Entropiebegriffes wird sich zeigen, daß jede Beschreibung, ja sogar jede Sichtweise von Phänomenen bereits theoriebehaftet ist. Da aber die gegenteilige Behauptung erst recht unsinnig wäre, muß

die Bildung von Begriffen herauswachsen aus einer ausführlichen Beschäftigung mit den Phänomenen<sup>2</sup>. Für die „klassische“ Entropieeinführung ist dagegen charakteristisch, daß die phänomenologische und die qualitative Stufe (zunächst) übergangen werden.

Die Eigenschaft der Entropie eines Körpers, ohne Wechselwirkung des Körpers mit der Umgebung ihren Wert ändern zu können, und die damit zusammenhängenden Phänomene spielen in der herkömmlichen Darstellung eine nachgeordnete Rolle: Sie werden erst nach der Einführung der Größe behandelt. Auch in neueren didaktischen Arbeiten wird vorgeschlagen, den Erhaltungsaspekt zu betonen, da die Möglichkeit des Größerwerdens die Veranschaulichung der Entropie als eine Größe („Menge“), die in Körpern steckt und zwischen ihnen ausgetauscht wird, erschwert; schließlich muß man sich dann auch vorstellen können, es werde „etwas aus dem Nichts erzeugt“. „Diese unangenehme Eigenschaft läßt sich nicht aus der Welt schaffen. Man kann aber im Unterricht diejenigen Prozesse, bei denen sie (die Entropie) erhalten bleibt, stärker in den Vordergrund stellen, als es gewöhnlich getan wird.“ (HERRMANN 1977, ([47], S. 30))

Dieser Arbeit liegt die gegenteilige Schlußfolgerung zugrunde: Den Ausgangspunkt der Entropieeinführung bildet *die alltägliche Erfahrung der Unumkehrbarkeit natürlicher Vorgänge*, die Beobachtung also, daß Vorgänge wie

- das Abkühlen von heißem Kaffee auf Umgebungstemperatur,
- das Auflösen von Zucker in Kaffee und
- das Ausströmen von Luft aus einem Fahrradschlauch

niemals „von allein“ in umgekehrter Richtung ablaufen. Der Entropiebegriff wird entwickelt mit dem Ziel, die unterschiedlich starke Ausprägung dieses Merkmals bei verschiedenen Vorgängen beschreiben zu können. Das Anwachsen der Entropie bei irreversiblen Prozessen wird also als konstituierendes Element ihrer Einführung verwendet; Reversibilität als nicht zu erreichender Grenzfall spielt erst bei der Gewinnung exakter quantitativer Aussagen eine (theoretische) Rolle.

Für dieses Vorgehen spricht nicht nur der Umstand, daß die überragende Bedeutung der Entropie gerade auf dieser „unangenehmen Eigenschaft“ beruht – erlaubt sie doch die Vorhersage von Entwicklungsrichtungen und die Bestimmung von Gleichgewichten! –, sondern insbesondere die Lebensferne des Reversibilitätsbegriffes: Trifft die Behauptung HERRMANNs (a.a.O. S. 30), viele wichtige (für wen?) Prozesse seien praktisch reversibel, schon für die besten Maschinen nur in grober Näherung zu<sup>3</sup>, so widerspricht sie bei

---

<sup>2</sup>Die hier angedeuteten didaktischen Positionen wurden maßgeblich durch die Arbeiten WAGENSCHEINs (insbesondere 1971 ([92])) und JUNGs (z.B. 1970 ([55]) und 1979 ([56])) beeinflusst. Manche der hier benutzten Formulierungen mögen dort ihre Urbilder haben, ohne daß es noch möglich wäre, entsprechende Stellen zu zitieren.

<sup>3</sup>So liegen die Wirkungsgrade von elektrischen Motoren zwischen 60% und 90%, die von großen Wasserturbinen bei 80% und die moderner Windmühlen bei 40%. Die Wirkungsgrade von Dampfmaschinen sind etwa um den Faktor 0.8 kleiner, als theoretisch möglich wäre (BORST 1977, ([17], S. 132)).

allen unmittelbar erlebten Vorgängen jeder Erfahrung. Die Betonung eines weiteren Erhaltungsaspektes birgt also die Gefahr einer weiteren Vergrößerung des Abstandes zwischen Erfahrung und physikalischer Theorie in sich.

Die Konstruktion einer Größe zur Beschreibung unterschiedlicher Irreversibilität von Prozessen geht von der Erfahrung aus, daß unumkehrbare Vorgänge sehr wohl entgegen der „natürlichen“ Richtung ablaufen:

- Ständig entstehen neue Temperaturunterschiede, obwohl diese doch „dazu neigen“, sich auszugleichen.
- Wasser steigt von der Erdoberfläche auf und sammelt sich in Wolken, obwohl es „eigentlich runterfallen“ will.
- Schwere Gegenstände gelangen an höhere Stellen, obwohl sie „allein nur runterfallen können“.

Gleichzeitig mit solchen Vorgängen geschieht aber immer noch etwas anderes, was man als den „natürlichen“ Ablauf eines anderen Prozesses interpretieren kann:

- „Verbrauch“ von elektrischer Energie oder Temperaturannäherung zwischen anderen Körpern,
- „Verbrauch“ von Sonnenenergie,
- „Verbrauch“ von elektrischer Energie oder Absinken anderer Gewichtsstücke.

Zutreffender wäre es also, davon zu sprechen, daß die Prozesse von anderen *zurückgespult* werden. Diese Beobachtungen legen es nahe, denjenigen von zwei Prozessen als stärker irreversibel zu bezeichnen, der den anderen zurückspulen kann<sup>4</sup>. Bereits auf dieser Stufe der Begriffsbildung lassen sich aufgrund einfacher Experimente und Überlegungen viele wichtige Aussagen gewinnen, z.B. über die Temperaturabhängigkeit der Irreversibilität von Dissipations- und Wärmeleitungsvorgängen (s. Kapitel 5.2). In der zugehörigen Argumentation kommen reversible Prozesse nicht vor.

---

<sup>4</sup>Wenn man will, dann kann man diese Sichtweise aus vielen Erläuterungen des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik herauslesen, so z.B. aus den folgenden Äußerungen BOLTZMANNs (1886, ([15], S. 36)): „Die Temperatur gleicht sich aus. Schlagen wir aber Umwege ein, so können wir die vorhandene Unwahrscheinlichkeit in der Verteilung der Energie benutzen, um auf ihre Kosten andere unwahrscheinliche Energieformen zu erzeugen, die sich nicht von selbst bilden würden. Wir können bei Gelegenheit eines Wärmeübergangs von einem heißeren zu einem kälteren Körper einen Teil der übergegangenen Wärme in sichtbare Bewegung oder in Arbeit verwandeln, . . .“ Zur Konstruktion einer Entropiefunktion wurde dieser Ansatz jedoch erst von GILES 1964 ([41]) im Rahmen einer Axiomatisierung der Thermodynamik herangezogen. Wegen des hohen mathematischen und physikalischen Abstraktionsniveaus blieb sein Buch jedoch ohne Einfluß auf didaktische Diskussionen.

Zur Quantifizierung (bzw. Metrisierung) der auf diese Weise qualitativ – d.h. durch einen komparativen Begriff – beschriebenen Eigenschaft der Unumkehrbarkeit wird die *Additivität der Entropie* herangezogen: Dem zweimaligen Ablaufen eines Prozesses wird die doppelte Irreversibilität zugeordnet. Dadurch wird die Einführung völlig analog zu einem Verfahren, mit dem auch andere extensive Größen eingeführt werden können und nach dem im Schulunterricht extensive Grundgrößen anscheinend ausschließlich „definiert“ werden. Im Mittelpunkt steht dabei ein sogenanntes „Meßverfahren“, ein aus Gleichheits-, Vielfachheits- und Einheitsregel bestehendes Dreierschema, mit dem verabredet wird, wie einem Objekt eine Zahl für die interessierende Eigenschaft zugeordnet werden soll.

Der hier vorgeschlagene Ansatzpunkt für die Behandlung des Entropiebegriffes ist rein phänomenologisch. Darin kommt jedoch keine endgültige Bevorzugung einer makroskopischen vor einer mikroskopischen Betrachtungsweise zum Ausdruck. Vielmehr bieten die Phänomene zahlreiche Ansatzmöglichkeiten für die gleichzeitige Bildung und gegenseitige Stützung von Entropiebegriff und Ordnungsvorstellungen. Die systematische Untersuchung der damit zusammenhängenden Probleme überschreitet jedoch den Rahmen dieser Arbeit, zumal Ordnungsvorstellungen ausgehen müssen von einem detaillierten Bild des mikroskopischen Aufbaus der Materie. Nach der bereits oben skizzierten Überzeugung von der Bedeutung der Phänomene, kann ein solches Modell erst gebildet werden, wenn die Phänomene dazu drängen (WAGENSCHNEIN), d.h. nur bei der Behandlung eines zusätzlichen umfangreichen Phänomenbereiches.

Ziel dieser Arbeit ist es, ein Fundament zu schaffen, auf dem konkrete Ausbildungsgänge unterschiedlichen Anspruchsniveaus für die Behandlung des Phänomens der Unumkehrbarkeit von Vorgängen aufgebaut werden können. Dazu werden die vorgeschlagenen Gedankengänge in neuere Entwicklungen bei der Axiomatisierung der Thermodynamik eingeordnet, ihre fachlichen Grundlagen untersucht und in die Form einer für Ausbildungszwecke geeigneten Sachstruktur gegossen. Dabei wird versucht, die große phänomenologische Erschließungsmächtigkeit des oben skizzierten „Rückspulkonzeptes“ herauszuarbeiten.

Die Arbeit beginnt in *Kapitel 2* mit einer kurzen Darstellung der „klassischen“ Entropieeinführung und der Analyse von Schwierigkeiten, die sich aufgrund dieser Einführung dem Verständnis des Entropiebegriffes entgegenstellen. Anhand neuerer theoretischer Arbeiten von CARATHÉODORY, BUCHDAHL und GILES wird anschließend gezeigt, wie es gelang, diese Schwierigkeiten weitgehend auszuräumen. Die damit einhergehende immer weiter reichende Trennung zwischen mathematischem und physikalischem Teil der Theorie erfordert allerdings ein immer höheres Abstraktionsniveau. Die auftretenden mathematischen Probleme erweisen sich allerdings als nicht spezifisch für den Entropiebegriff: Ein Teil von ihnen hängt mit Stetigkeits- und Differenzierbarkeitsfragen zusammen, ist also im Zusammenhang mit einer Einführung von vornherein irrelevant. Der andere Teil erweist sich als charakteristisch für das allgemeine Problem der Metrisierung eines komparativen Begriffes (s. Kapitel 3). Er kann umgangen werden, wenn man geringfügige Abstriche an der Exaktheit der Argumente in Kauf nimmt.

Die „Definition“ einer physikalischen Größe mit Hilfe eines Meßverfahrens kann dem Eindruck Vorschub leisten, eine solche Verabredung sei rein konventionell, könne also ohne Rücksicht auf die Vorgänge in der Natur getroffen werden. Die allgemeinen wissenschaftstheoretischen Überlegungen des *Kapitels 3* haben deshalb das Ziel, die Voraussetzungen herauszuarbeiten, die erfüllt sein müssen, damit bei einem solchen Vorgehen einerseits keine Widersprüche zur Natur auftreten, andererseits aber auch sichergestellt ist, daß das Ziel, jedem betrachteten Objekt eine Zahl zuzuordnen zu können, erreicht wird.

*Kapitel 4* enthält die Sachstruktur für die Einführung einer physikalischen Größe „Irreversibilität“, die sich schließlich darstellen läßt als Differenz der Werte einer Zustandgröße – der Entropie. Dabei werden die empirischen Voraussetzungen des Entropiebegriffs und die Konventionen, die in ihn einfließen, deutlich. Insbesondere zeigt sich, daß in die Erweiterung des Irreversibilitätsbegriffes auf adiabatische Prozesse eine weitere, auf dem Verhalten mechanischer Systeme beruhende Konvention eingeht: Andere Setzungen an dieser Stelle können, ausgehend vom Rückspulkonzept, zu anderen Größen führen – z.B. zur Exergie. Für die Darstellung der Grundlagen ist der Begriff der Adiabase jedoch nur von untergeordneter Bedeutung: Die Beschreibung der Unumkehrbarkeit natürlicher Vorgänge ist auch ohne ihn möglich.

In *Kapitel 5* wird der bis dahin entwickelte Begriffsapparat auf vielfältige Phänomene angewendet. Diese Beispiele dienen nicht so sehr einer systematischen Erarbeitung konkreter Aussagen über das Verhalten der Entropie. Ziel ist vielmehr der exemplarische Nachweis der breiten Anwendbarkeit des Rückspulkonzeptes und eine Einübung in die ungewohnte Sichtweise, die dieses Konzept in vielen Fällen erfordert.

Die quantitativen Ergebnisse des Kapitels 5 enthalten noch einen von der Temperatur abhängigen Faktor mit unbestimmtem Zahlenwert und beliebiger Einheit. In *Kapitel 6* wird deshalb die Entropie durch Auswahl eines Einheitsprozesses und einer Einheit geeicht. Dazu wird zunächst die Abhängigkeit der Entropie von der Energie allgemein untersucht. Um eine mit der Konvention übereinstimmende Eichung zu ermöglichen, muß diese Abhängigkeit für einen Körper explizit untersucht werden. Wegen der einfachen analytischen Handhabbarkeit bieten sich dazu ideale Gase an, von deren Eigenschaften bis zu dieser Stelle kein Gebrauch gemacht wurde. Die Eichung wird schließlich so vorgenommen, daß die ideale Gas-Temperatur und die durch  $T = (\frac{\partial S}{\partial E})^{-1}$  definierte thermodynamische Temperatur übereinstimmen.

Das abschließende *Kapitel 7* enthält neben Vorschlägen zur Anpassung der erarbeiteten Sachstruktur an verschiedene Altersstufen die Skizzierung eines Argumentationsganges, aufgrund dessen die Vorstellung vom Energieverbrauch durch das Rückspulkonzept präzisiert werden kann. Mit seiner Hilfe sollte es in der Sekundarstufe I möglich sein, den Entropiebegriff vorzubereiten.

# Kapitel 2

## Einige Möglichkeiten zur Entropieeinführung

In diesem Kapitel werden anhand einer kurzen Darstellung der klassischen Ableitung der Grundaussagen der Thermodynamik die Schwierigkeiten aufgezeigt, die sich dem Verständnis des in diesem Rahmen eingeführten Entropiebegriffs entgegenstellen. Anschließend werden einige neuere Darstellungen skizziert und daraufhin untersucht, inwieweit sie zur Vermeidung dieser Schwierigkeiten beitragen können.

### 2.1 Die Entropie als Erhaltungsgröße bei reversiblen Kreisprozessen (klassische Entropieeinführung)

Die Definition der thermodynamischen Funktionen und die Untersuchung ihrer Eigenschaften beruhen auf zwei grundlegenden Erfahrungssätzen, die beispielsweise folgendermaßen formuliert werden können:

#### 1. Hauptsatz der Thermodynamik

Es gibt keine Maschine, die dauernd Arbeit erzeugt, ohne daß ein äquivalenter Energiebetrag anderer Art verschwindet (Satz von der Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile 1. Art).

#### 2. Hauptsatz der Thermodynamik

a) (Kelvin-Planck)

Es gibt keine periodisch arbeitende Maschine, die nichts weiter bewirkt als die Hebung einer Last und die Abkühlung eines Wärmereservoirs (Satz von der Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile 2. Art).

b) (Clausius)

Wärme kann nicht von selbst von einem kälteren auf einen wärmeren Körper übergehen.

Der 3. Hauptsatz, der im Rahmen dieser Arbeit nur insofern interessant ist, als er eine einheitliche Wahl des Entropienullpunktes für alle Systeme ermöglicht, soll im folgenden außer Betracht bleiben.

Der 1. Hauptsatz stellt die Erweiterung des Energieerhaltungssatzes der Mechanik auf nichtmechanische Systeme dar. Er ermöglicht die Definition der Energie auch für solche Systeme. Dieser Aspekt wird verdeutlicht durch die folgende Formulierung:

Die Änderung der inneren Energie  $\Delta U$  eines Systems ist gleich der Summe der von außen zugeführten Wärme  $Q$  und der an dem System verrichteten Arbeit  $W$ . Bei einem Kreisprozeß ist die Summe von zugeführter Wärme und Arbeit gleich Null<sup>1</sup>:

$$\Delta U = Q + W \quad (2.1.1 \text{ a})$$

bzw. (in differentieller Form)<sup>2</sup>:

$$dU = dQ + dW \quad (2.1.1 \text{ b})$$

Der 2. Hauptsatz ist Ausdruck der Erfahrung, daß viele Vorgänge offenbar nie vorkommen, obwohl sie dem Energieerhaltungssatz nicht widersprechen. Eine mathematische Formulierung erhält er durch die Aussage des Entropieprinzips, dessen Herleitung hier kurz werden soll (siehe z.B. van WYLEN et al. 1976 ([93]), KESTIN 1979 ([57]), HOLMANN 1980 ([50]):

Ausgangspunkt ist die Untersuchung sogenannter *Carnotprozesse*, das sind reversible Kreisprozesse, bei denen eine Maschine alle ihr zufließende Wärme  $Q_1$  einem Wärmereservoir bei konstanter hoher Temperatur  $\vartheta_1$  entzieht und alle abfließende Wärme  $Q_2$  bei konstanter niedriger Temperatur  $\vartheta_2$  abgibt. Für den Wirkungsgrad  $\eta_c$  eines solchen Prozesses, d.h. das Verhältnis aus verrichteter Arbeit  $-W^3$  und bei hoher Temperatur aufgenommener Wärme  $Q_1$  ergibt sich aus dem 1. Hauptsatz:

---

<sup>1</sup>Der in der Thermodynamik häufig verwendeten Vorzeichenkonvention entsprechend werden  $Q$  und  $W$  positiv gezählt, wenn sie die innere Energie des Systems erhöhen, sonst negativ.

<sup>2</sup>Mit „ $d$ “ werden unvollständige Differentiale bezeichnet, für die das Integral über einen geschlossenen Weg nicht notwendig verschwindet.

<sup>3</sup>Alle Energiebeträge werden auf die Wärmekraftmaschine bezogen (s.a. Anmerkung 1).

$$\eta_C := \frac{-W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \quad (2.1.2)$$

Der Carnotsche Wirkungsgrad  $\eta_C$ , der als Folge des 2. Hauptsatzes sicher kleiner als 1 ist, erweist sich als unabhängig von der Art der Wärmekraftmaschine: Gäbe es nämlich zwei solche reversibel arbeitenden Maschinen mit verschiedenem Wirkungsgrad, so könnte man sie gegeneinander arbeiten lassen und erhielte einen Widerspruch zum 2. Hauptsatz. Daraus folgt, daß  $\eta_C$  und damit das Verhältnis der ausgetauschten Wärmemengen  $-\frac{Q_2}{Q_1}$  nur von den Temperaturen der beteiligten Wärmebäder abhängt:

$$\frac{-Q_2}{Q_1} = F(\vartheta_1, \vartheta_2) \quad (2.1.3)$$

Um Aussagen über die Funktion  $F$  zu erhalten, stellt man sich drei Wärmekraftmaschinen vor, die zwischen drei verschiedenen Temperaturen  $\vartheta_1$ ,  $\vartheta_2$  und  $\vartheta_3$  ( $\vartheta_1 > \vartheta_2 > \vartheta_3$ ) arbeiten. Für die auftretenden Wärmemengen gilt dann nach (2.1.3):<sup>4</sup>

$$F(\vartheta_1, \vartheta_3) = \frac{-Q_3}{Q_1} = \frac{Q_2 - Q_3}{Q_1} = F(\vartheta_1, \vartheta_2)F(\vartheta_2, \vartheta_3)$$

Die Abhängigkeit von  $\vartheta_2$  muß also bei der Produktbildung herausfallen. Es ergibt sich deshalb

$$\frac{-Q_i}{Q_j} = \frac{f(\vartheta_i)}{f(\vartheta_j)} \quad (2.1.4)$$

mit einer monoton wachsenden<sup>5</sup> Funktion  $f$ .

Das macht die folgende Definition einer neuen Temperaturskala sinnvoll:

$$T := f(\vartheta) \quad \Longrightarrow \quad \eta_C = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (2.1.5)$$

Diese Definition ist unabhängig von den Eigenschaften irgendeiner ausgezeichneten Substanz.  $T$  heißt deshalb **absolute** oder **thermodynamische Temperatur**. Ihre Messung wird aufgrund von (2.1.4) auf die Messung von Wärmemengen, im Falle der Benutzung eines idealen Gases als Arbeitssubstanz in der Wärmekraftmaschine (für das die abgegebene Wärme  $-Q_2$  übereinstimmt mit der während dieses Teilprozesses an ihm

---

<sup>4</sup>Dabei wird  $Q_2 > 0$  angenommen.

<sup>5</sup>Die gegenteilige Annahme führt zum Widerspruch mit dem 2. Hauptsatz.

verrichteten Arbeit  $W'$ ) sogar auf die Messung von Arbeiten (vgl. z.B. BERGMANN-SCHAEFER 1975 ([13], S. 667)) zurückgeführt:

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{Q_1}{-Q_2} = \frac{W + Q_2}{Q_2} \stackrel{id. Gas}{=} \frac{W - W'}{-W'} = 1 - \frac{W}{W'} \quad (2.1.6)$$

Berechnung des Carnotschen Wirkungsgrades für ideale Gase ergibt<sup>6</sup>:

$$\eta_C = 1 - \frac{\theta_2}{\theta_1} \quad (2.1.7)$$

Zusammen mit (2.1.5) folgt daraus die Proportionalität der beiden Temperaturskalen. Mit der folgenden Festlegung der Temperatur des Tripelpunktes von Wasser

$$T_{trip} = 273.16K$$

stimmen beide Skalen sogar überein:

$$T \equiv \theta \quad (2.1.8)$$

Approximation reversibel durchlaufender Kreisprozesse durch Carnotprozesse ergibt als Verallgemeinerung von (2.1.6):

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad (2.1.9)$$

Deshalb wird durch

$$dS := \frac{dQ}{T} \quad \text{oder} \quad \Delta S := \int_1^2 \frac{dQ}{T} \quad (2.1.10)$$

eine Zustandsfunktion, die **Entropie**  $S$ , definiert.

Durchläuft ein System einen Kreisprozeß ganz oder teilweise irreversibel, dann ergibt sich statt (2.1.9)

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0. \quad (2.1.11)$$

---

<sup>6</sup>Dabei steht  $\theta$  für die mit einem Gasthermometer gemessene und auf verschwindenden Druck extrapolierte Temperatur („ideale Gas-Temperatur“).

Damit gilt allgemein für die Entropieänderung

$$\Delta S \geq \int_1^2 \frac{dQ}{T}, \quad (2.1.12)$$

für die Zustandsänderungen eines adiabatisch abgeschlossenen Systems also insbesondere

$$\Delta S \geq 0. \quad (2.1.13)$$

Gegen diese Darstellung ist eingewendet worden, daß physikalischer und mathematischer Gehalt der Theorie nur schwer zu trennen sind und sich die Methoden der Ableitung stark vom Vorgehen in anderen Bereichen der Physik unterscheiden. So schreibt z.B. BORN 1921 ([16], S. 219):

*„Die von der Mathematik gelieferten Formen sind da, und zwar in relativ geringer Anzahl soweit durchgebildet, daß der Physiker damit etwas anfangen kann. Daher wird er sein empirisches Material und die daraus gewonnenen Gesetze solange umformen und umkneten, bis sie in eine der vorbereiteten Formen passen. Erst dann gilt in der klassischen Physik die logische Durcharbeitung eines Gebietes für abgeschlossen, wenn es auf ein Kapitel der 'normalen' Mathematik zurückgeführt ist.*

*Nur eine auffällige Ausnahme gibt es: Die klassische Thermodynamik.*

*Die Methoden, die in dieser Disziplin zur Ableitung der Grundsätze gewöhnlich angewandt werden, weichen durchaus von den sonst üblichen Wegen ab. Man sieht das schon daraus, daß es kein anderes Gebiet der Physik gibt, wo Überlegungen und Schlüsse angewandt werden, die mit dem Carnotschen Kreisprozeß u. dergl. irgendeine Ähnlichkeit haben. Fragt man weiter, welche Formen und Sätze der Mathematik es eigentlich sind, die bei den thermodynamischen Schlußweisen gebraucht werden, so wird man diese schwer als solche kennzeichnen können; sie sind eben der physikalischen Lehre, deren Darstellung sie dienen sollen, so spezifisch eigentümlich, daß nach Abzug des physikalischen Inhalts nichts übrig zu bleiben scheint. Und doch kann das nicht der Fall sein; denn die Thermodynamik gipfelt in einer typisch mathematischen Behauptung, nämlich der Existenz einer gewissen Funktion der Zustandsparameter, der Entropie, und gibt Vorschriften zur Berechnung derselben. Man wird zugeben müssen, daß die Thermodynamik in ihrer traditionellen Form das logische Ideal der Scheidung des physikalischen Inhalts von der mathematischen Darstellung noch nicht verwirklicht hat.“*

Diese Einwände sollen im folgenden konkretisiert werden.

Die Trennung zwischen mathematischem und physikalischem Gehalt einer physikalischen Theorie äußert sich u.a. in einer deutlichen Trennung zwischen den Grundaussagen bzw. Voraussetzungen der Theorie einerseits und den aus ihr zu ziehenden Folgerungen andererseits und in dem Bemühen, die Theorie auf möglichst wenigen Grundaussagen aufzubauen. Ziel einer solchen Darstellung ist insbesondere,

- die Unterscheidung zwischen konventionellen und empirischen Aussagen zu ermöglichen und dadurch
- die empirische Überprüfung und eventuell die Revision zu erleichtern,
- die Tragweite und die Grenzen der Theorie zu verdeutlichen und
- die auf freien Setzungen beruhenden Aussagen hervorzuheben, z.B. um die Begriffsbildung an bestimmten Zielen orientieren zu können.

In der klassischen Darstellung der Thermodynamik entsteht jedoch durch die Formulierungen des 2. Hauptsatzes der Eindruck, als beruhe die Existenz der Entropie auf der *Unumkehrbarkeit von Dissipations- oder Wärmeleitungsvorgängen*. Es zeigt sich jedoch, daß es für die Konstruktion der Entropie genügt, daß es überhaupt unumkehrbare Zustandsänderungen (mit gewissen Eigenschaften) gibt.

**1. Einwand:** Bei der Konstruktion der Entropie werden Voraussetzungen gemacht, die sich später als überflüssig erweisen.

Dieser Vorbehalt trifft auf viele für den Anfänger bestimmte und mehr experimentell orientierte Darstellungen (siehe z.B. SPANNER 1964 ([85]), SUSSMANN 1972 ([88]), BECKER 1978 ([12]), HALLIDAY et al. 1977 ([43]), BERGMANN-SCHAEFER 1975 ([13]), GERTHSEN et al. 1977 ([40])) in verstärktem Maße zu: Dort beruhen die Überlegungen wesentlich auf den Eigenschaften idealer Gase. Dadurch erscheint die Existenz idealer Gase als eine Grundlage des Entropiebegriffs und die thermodynamische Temperatur lediglich als neue Methode zur Messung der idealen Gas-Temperatur.

In manchen Lehrbüchern (z.B. FAIRES et al. 1978, DIXON 1975) werden der 1. bzw. 2. Hauptsatz als Grundlage des Energie- bzw. Entropiebegriffs bezeichnet. In die Bildung des Entropiebegriffs fließen jedoch darüberhinaus weitere Erfahrungen mit ein:

- Zur kalorimetrischen Messung der Wärme muß man über einen Temperaturbegriff verfügen, für dessen Definition die folgende, manchmal als 0. Hauptsatz der Thermodynamik bezeichnete Voraussetzung erfüllt sein muß (vgl. z.B. ZEMANSKY 1968 ([94], S. 6)):

### 0. Hauptsatz der Thermodynamik

Befinden sich zwei Systeme im thermischen Gleichgewicht mit einem dritten System, dann befinden sie sich untereinander im thermischen Gleichgewicht.

Ableitungen dieser Aussagen aus dem 1. und 2. Hauptsatz beruhen deshalb auf zirkulären Schlüssen oder falschen Voraussetzungen (vgl. TURNER 1960 ([90]), HOME 1977 ([51])<sup>7</sup>).

- An mehreren Stellen werden die Möglichkeit gewisser Prozesse und ihre Eigenschaften vorausgesetzt, insbesondere
  - die Möglichkeit, quasistatisch die innere Energie eines Systems auf mechanischem Wege zu ändern,
  - die Reversibilität quasistatischer Vorgänge und
  - die Existenz reversibler Übergänge zwischen beliebig vorgegebenen Anfangs- und Endzuständen.

Es leuchtet unmittelbar ein, daß solche zusätzlichen Voraussetzungen erfüllt sein müssen: Durch den 2. Hauptsatz werden zwar gewisse Vorgänge „verboten“, aber die Hauptsätze enthalten keine Aussage darüber, welche Vorgänge „erlaubt“ sind.

Diese Bemerkungen können folgendermaßen zusammengefaßt werden:

**2. Einwand:** Außer den in den Hauptsätzen formulierten Erfahrungen fließen in den Gedankengang implizit weitere Voraussetzungen ein, die z.T. nur schwer als solche zu erkennen sind.

Die größten Schwierigkeiten für das Verständnis des Entropiebegriffes ergeben sich jedoch aus dem im folgenden erläuterten Umstand, daß die Überlegungen in der klassischen Darstellung weitgehend nicht auf die Bildung einer Zustandsgröße, sondern auf die Untersuchung von Kreisprozessen ausgerichtet ist:

Physikalische Größen werden eingeführt, um die Eigenschaften physikalischer Objekte, z.B. von Körpern, Zuständen oder Vorgängen, quantitativ beschreiben zu können. Den Ausgangspunkt bildet deshalb im allgemeinen die Untersuchung dieser Objekte, bei der sich z.B. die Konstanz eines gewissen Ausdruckes für feste Objekte ergibt. Die Untersuchung der Variation dieses Ausdruckes führt schließlich dazu, ihn selbst, bzw. eine Funktion davon als Maß für eine gewisse Eigenschaft der Objekte zu betrachten.

<sup>7</sup>HOME weist auch darauf hin, daß der 0. Hauptsatz keine ausreichende Grundlage für den Temperaturbegriff darstellt: Allein mit seiner Hilfe ist es nicht möglich, die Temperatur als komparativen Begriff (s. Kap. 3.2) einzuführen, d.h. auch der Aussage „Körper A ist kälter als Körper B.“ einen Sinn zu geben.

Die Entropie ist eine **Zustandsgröße**. In der klassischen Darstellung beginnen die Überlegungen jedoch nicht mit der Untersuchung der Eigenschaften von Zuständen oder Zustandsänderungen, sondern mit der Betrachtung von **Kreisprozessen**<sup>8</sup>, bei der sich – bereits etwas gelöst von der ursprünglichen Frage nach dem Wirkungsgrad solcher Prozesse – der Ausdruck  $\oint \frac{\delta Q}{T}$  als *zweiwertiges Merkmal* erweist: Sein Verschwinden ist Anzeichen der Reversibilität, seine Negativität Ausdruck der Irreversibilität des ablaufenden Gesamtprozesses<sup>9</sup>. Die Definition einer Zustandsfunktion ist dann das Ergebnis einer zweifach veränderten Sichtweise, nämlich

- der Konzentration auf das den Kreisprozeß durchlaufende System und
- der Betrachtung gewisser Zustandspaare auf diesem Kreisprozeß.

Die Nachteile dieses Vorgehens liegen auf der Hand:

- Wird der veränderte Blickwinkel nicht ganz deutlich, dann wird der Ausdruck  $\oint \frac{\delta Q_r}{T}$  als Merkmal gewisser *Vorgänge* und nicht als Eigenschaft einer *Zustandsänderung* betrachtet.
- Die Entropieänderung ist so lediglich ein dreiwertiges Merkmal von Zustandsänderungen: Aussagekraft erhalten nur ihr Verschwinden und ihr Vorzeichen.
- Die Entropieänderung ermöglicht auch keinen *quantitativen* Vergleich zwischen verschiedenen Zustandsänderungen: Es wird nicht deutlich, wie die *Zahlenwerte* zu interpretieren sind.

Diese Bemerkungen sollen zusammengefaßt werden im folgenden

**3. Einwand:** Die Entropie wird eingeführt als Erhaltungsgröße bei reversiblen Kreisprozessen.

In den folgenden Abschnitten werden die grundlegenden Ideen einiger neuerer theoretischer Arbeiten skizziert, durch die die genannten Einwände im wesentlichen überwunden werden, indem

- die Überlegungen von Beginn an auf die Beschreibung der Zustände eines Systems ausgerichtet sind,
- eine immer deutlichere Trennung zwischen Mathematik und Physik erreicht wird und
- in zunehmendem Maße die Entropieänderung als ein Maß für eine gewisse Eigenschaft von Zustandsänderungen konstruiert wird.

---

<sup>8</sup>Kreisprozesse sind in gewissem Sinne gerade keine Zustandsänderungen: Anfangs- und Endzustand stimmen überein.

<sup>9</sup>Irreversibel ist die Zustandsänderung der Umgebung!

## 2.2 Die Entropie als Parameterisierung der Schar reversibler Adiabaten eines Systems (CARATHÉODORY)

Großen Einfluß auf alle nachfolgenden Versuche einer Axiomatisierung der Thermodynamik hat eine 1909 erschienene Arbeit von CARATHÉODORY (nachgedruckt z.B. 1955 ([24])) ausgeübt. Sie beginnt mit einer Neuformulierung des 1. Hauptsatzes, die ohne die vorherige Definition des Begriffs der Wärme auskommt.<sup>10</sup>

*Die zur Veränderung des Zustandes eines adiabatisch abgeschlossenen Systems erforderliche Arbeit hängt nur von Anfangs- und Endzustand des Systems ab.*

Aufgrund dieser Formulierung ist es möglich, die innere Energie eines Systems und die zugeführte Wärme allein durch mechanische Messungen zu bestimmen (siehe z.B. ZEMANSKY 1968 ([94], S. 74 ff))<sup>11</sup>. Die Konstruktion der Entropie eines Systems als Funktion seiner Variablen beruht insbesondere auf einer zentralen Aussage, die an die Stelle des 2. Hauptsatzes tritt:

### Prinzip von CARATHÉODORY

In beliebiger Nähe jedes Zustandes gibt es Nachbarzustände, die durch adiabatische Vorgänge vom ersten Zustand aus nicht erreichbar sind.

Setzt man die Möglichkeit quasistatischer – und damit reversibler – adiabatischer Prozesse voraus (!)<sup>12</sup>, ist die Integrierbarkeit des unvollständigen Differential der Wärme eine rein mathematische Folge dieses Prinzips (Satz von CARATHÉODORY)<sup>13</sup>:

$$\delta Q = \lambda(\vartheta, \bar{x}) ds(\vartheta, \bar{x}) \quad (2.2.1)$$

Durch diese Gleichung wird nachgewiesen, daß durch die Bedingung  $\delta Q = 0$  eine Schar von Hyperebenen definiert wird (reversible Adiabaten). Das bedeutet, daß alle Zustände,

<sup>10</sup>Gegen die traditionelle Darstellung der Thermodynamik können weitere Einwände erhoben werden, so z.B. insbesondere gegen die Einführung des Begriffs der Wärme vor Formulierung des 1. Hauptsatzes (siehe z.B. BORN 1921 ([16], S. 221 f)). Sie werden hier übergangen, da sie das Problem der Entropieeinführung nur mittelbar berühren.

<sup>11</sup>Auch gegen diese Formulierung sind Einwände erhoben worden (KIVELSON et al. 1966 ([58]), de HEER 1977 ([45])), die jedoch hier übergangen werden können.

<sup>12</sup>Durch (!) werden einfließende weitere Voraussetzungen gekennzeichnet.

<sup>13</sup>Hier ist  $\bar{x} = (x_1, x_2, \dots, x_n)$  die Zusammenfassung der sogenannten Deformationskoordinaten, die den Charakter geometrischer Größen haben (insbesondere die Volumina der beteiligten Subsysteme). Mit  $\vartheta$  wird eine empirische Temperatur bezeichnet.

die von einem festgewählten Anfangszustand aus reversibel adiabatisch zu erreichen sind, auf einer Hyperebene liegen, die diesen Zustand enthält. Diese Hyperebenen können sich also nicht schneiden und werden durch  $s$  parametrisiert<sup>14</sup> in dem Sinne, daß auf jeder Ebene  $s = \text{const}$  gilt und verschiedene Werte von  $s$  verschiedene Hyperebenen repräsentieren. Die Funktion  $s$  heißt **empirische Entropie** des Systems. Sie ist durch (2.2.1) noch nicht eindeutig bestimmt und deshalb insbesondere nicht notwendig additiv. Um die Additivität der Entropie zu etablieren und um die physikalische Bedeutung von  $\lambda$  zu untersuchen, betrachtet man zwei Systeme  $A$  und  $B$  im thermischen Gleichgewicht (!)<sup>15</sup>. Ersetzt man jeweils eine der Deformationskoordinaten durch  $s_A$  bzw.  $s_B$ , dann ergibt sich, daß die Funktionen  $\lambda_A$  und  $\lambda_B$  nur von der Temperatur und der jeweiligen empirischen Entropie abhängen, und zwar von nur über eine bei beiden Systemen gleiche Funktion  $T(\vartheta)$ :

$$\dot{d}Q_{A,B} = T(\vartheta)\Phi_{A,B}(s_{A,B})ds_{A,B} =: T(\vartheta)dS_{A,B} \quad (2.2.2)$$

$T(\vartheta)$  ist also eine universelle Funktion in dem Sinne, daß bei fest gewählter empirischer Temperatur  $\vartheta$  dieselbe Funktion  $T(\vartheta)$  einen integrierenden Nenner von  $\dot{d}Q$  bildet – unabhängig von den speziellen Eigenschaften der betrachteten Systeme.  $T(\vartheta)$  heißt deshalb **absolute Temperaturfunktion**.

Mit Hilfe von (2.2.2) läßt sich eine empirische Entropie  $S_C$  des Gesamtsystems  $C$  finden, für die gilt

$$dS_C = dS_A + dS_B, \quad (2.2.3)$$

und nach geeigneter Wahl der Konstanten

$$S_C = S_A + S_B, \quad (2.2.4)$$

Mit den so gewählten Funktionen ergibt sich schließlich:

$$\dot{d}Q_{A,B,C} = T(\vartheta)dS_{A,B,C} \quad (2.2.5)$$

Unter den empirischen Entropien befinden sich also solche, die (2.2.5) erfüllen. Diese Funktionen heißen **metrische Entropien**. Alle metrischen Entropien unterscheiden sich von  $\dot{d}Q$  um denselben Faktor, die absolute Temperatur.

Bisher wurden nur quasistatische Prozesse betrachtet. Läßt man diese Beschränkung fallen, dann folgt aus dem Prinzip von CARATHÉODORY folgendes Ergebnis:

---

<sup>14</sup>Der gegen diese Argumentation mögliche Vorwurf der Vermengung lokaler und globaler Aussagen kann relativ leicht ausgeräumt werden (siehe BERNSTEIN 1960 ([14]), BOYLING 1968 ([18])).

<sup>15</sup>Hier wird der 0. Hauptsatz benutzt.

Für alle Zustände  $b$ , die von  $a$  adiabatisch erreichbar sind, gilt entweder  $S_b \leq S_a$ , oder es gilt für alle solchen Zustände  $S_b \geq S_a$ .

Um allerdings zeigen zu können, daß diese Aussage einheitlich für alle Zustände gilt, braucht man, wie bei der Definition von  $U$ , die zusätzliche (!) Erfahrung (siehe BUCHDAHL 1966 ([22], S. 76)):

*Wenn  $b$  von  $a$  nicht adiabatisch erreichbar ist, dann ist  $a$  von  $b$  adiabatisch erreichbar.*<sup>16</sup>

Da  $T$  und  $S$  nur bis auf einen konstanten Faktor  $a$  bestimmt sind (mit  $T$  und  $S$  erfüllen auch  $T' = aT$  und  $S' = a^{-1}S$  die Gleichung (2.2.5)!), wird  $a$  so festgelegt, daß gilt:

Die Entropie des Endzustandes eines adiabatischen Prozesses ist niemals kleiner als die des Anfangszustandes (**Entropieprinzip**).

Wird die Möglichkeit vorausgesetzt, die Energie eines adiabatisch abgeschlossenen Systems zu erhöhen, ohne seine Form zu ändern (!), dann folgt:

$$dS = \frac{dQ_r}{T} = \frac{dU}{T} \implies T > 0 \quad (2.2.6)$$

Ohne die Voraussetzung der Möglichkeit bestimmter Prozesse ist es nicht möglich, zu (2.2.6) zu kommen.

Vergleicht man die hier skizzierte Entropieeinführung mit der klassischen, so fällt folgendes auf:

1. CARATHÉODORY kommt mit weniger Voraussetzungen aus. Insbesondere wird deutlich, daß die Existenz der Entropie nicht von der Irreversibilität von Reibungs- oder Wärmeleitungsvorgängen abhängt, sondern lediglich auf der Tatsache beruht, daß es überhaupt unmögliche Übergänge mit gewissen Eigenschaften gibt. Insofern kann der 1. Einwand (S. 12) gegen diese Darstellung nicht erhoben werden.
2. Die sich bereits darin äußernde deutlichere Unterscheidung zwischen mathematischen und physikalischen Argumenten macht auch den 2. Einwand (S. 13) weitgehend hinfällig: Die einfließenden Voraussetzungen werden deutlicher. Z.T. werden sie explizit genannt, wie insbesondere der 0. Hauptsatz und die Tatsache, daß

---

<sup>16</sup>Dieselbe Voraussetzung muß man machen, um mit CARATHÉODORY's Formulierung des 1. Hauptsatzes die innere Energie eines Systems definieren zu können (siehe de HEER 1977 ([45])).

die Argumentation nur richtig ist für sogenannte „**einfache Systeme**“<sup>17</sup>. Die darüber hinausgehenden implizit gemachten Voraussetzungen sind zumindest leichter zu identifizieren, so die Annahme der Möglichkeit bestimmte Vorgänge (s. S. 15 und 17) und das sogenannte „Zusammenhangsaxiom“ (vgl. Kapitel 3), daß bei zwei beliebigen Zuständen mindestens einer vom anderen adiabatisch erreichbar ist.

Die Hervorhebung dieser Voraussetzungen erleichtert das Verständnis für Systeme, bei denen Abänderungen erforderlich sind, weil sie nicht alle diese Voraussetzungen erfüllen.<sup>18</sup>

3. Die Additivität der Entropie und das Vorzeichen der Entropieänderung werden deutlich als Konventionen gekennzeichnet.
4. Einwand 3 (S. 14) kann jedoch teilweise auch gegen CARATHÉODORY's Darstellung erhoben werden: Zwar konzentriert sich die Argumentation von Beginn an auf die Zustandsänderungen eines adiabatisch abgeschlossenen Systems. Deshalb werden Kreisprozesse auch nicht benutzt. Wie in der klassischen Darstellung bleibt aber die Untersuchung zunächst auf reversible Vorgänge beschränkt. Wie dort enthält die Entropieänderung auch durch die nachfolgende Betrachtung irreversibler Vorgänge lediglich den Charakter eines dreiwertigen Merkmals für Zustandpaare.
5. Darüberhinaus erhebt sich ein neuer Einwand:

**4. Einwand:** Das mathematische Anspruchsniveau der Entropieeinführung ist sehr hoch.

In diesem Umstand ist wohl auch der Grund für die sehr zögerliche Rezeption dieser Darstellung zu suchen. Inzwischen ist das Verständnis der Grundideen allerdings wesentlich durch Arbeiten vereinfacht worden, in denen

- die Anzahl der Variablen auf drei beschränkt bleibt, so daß die Gedankengänge geometrisch veranschaulicht werden können (z.B. BORN 1921 ([16]), EISENSCHITZ 1955 ([35]), SEARS 1963 ([81]), HONIG 1975 ([52])),

---

<sup>17</sup>Die  $n$  Koordinaten eines einfachen Systems können so gewählt werden, daß genau  $n - 1$  sogenannte Deformationskoordinaten sind, also den Charakter geometrischer Größen haben, und willkürlich veränderlich sind, und nur eine eine „thermische“ Variable darstellt (Temperatur, Energie, Entropie). Der Beschränkung auf einfache Systeme entspricht in der klassischen Darstellung die Voraussetzung der Existenz reversibler Verbindungen zwischen beliebigen Zuständen.

<sup>18</sup>Das Auftreten „negativer Temperaturen“ bei Spinsystemen beruht auf dem Nichterfülltsein der (2.2.6) zugrundeliegenden Voraussetzung für gewisse Zustände. Die viel schwierigere Entropiekonstruktion bei Systemen mit Hysterese beruht darauf, daß diese das Zusammenhangsaxiom nicht erfüllen (vgl. BRIDGMAN 1950 ([19])).

- oder das mathematische Anspruchsniveau durch Hinzunahme weiterer bzw. Abänderung der ursprünglichen Grundannahmen verringert wird (z.B. ZEMANSKY 1968 ([94]), MARSHALL 1978 ([66]), TURNER 1960 ([90]), SEARS 1966 ([82])), wodurch allerdings z.T. einige der oben genannten Vorteile wieder entfallen,<sup>19</sup>
- oder der Zusammenhang mit der traditionellen Darstellung deutlicher gemacht wird (z.B. CRAWFORD et al. 1961 ([27]), LANDSBERG 1964 ([62])).

## 2.3 Die Entropie als Größe zur Beschreibung der Ordnung von Zuständen eines adiabatisch abgeschlossenen Systems (BUCHDAHL)

Ausgehend von der Überzeugung, daß die phänomenologische Bedeutung der Entropie in der Beschreibung der relativen adiabatischen Erreichbarkeit von Zustandsparametern liegt, konstruiert BUCHDAHL (1958 ([20]), 1962 ([21]); zusammenfassende Darstellung 1966 ([22])) die Entropie als eine Größe, deren Werte diese Erreichbarkeit beschreiben. Den Ausgangspunkt bildet die Relation „**adiabatische Erreichbarkeit**  $\prec$ “ zwischen den Zuständen  $a$ ,  $b$  eines Systems:

$$a \prec b \quad \iff \quad b \text{ ist von } a \text{ adiabatisch erreichbar.}$$

Von dieser wird vorausgesetzt, daß sie

$$\text{- reflexiv} \quad (a \prec a), \tag{2.3.1}$$

$$\text{- transitiv} \quad (a \prec b \wedge b \prec c \implies a \prec c) \text{ und} \tag{2.3.2}$$

$$\text{- zusammenhängend} \quad (a \not\prec b \implies b \prec a) \tag{2.3.3}$$

ist.

Mit Hilfe dieser Relationen läßt sich folgendermaßen eine Zustandsfunktion definieren:

1. Ein beliebiger fest gewählter Zustand  $a_0$  wird als Bezugspunkt aufgezeichnet:

$$s(a_0) = 0 \tag{2.3.4}$$

---

<sup>19</sup>Die Vereinfachung der Argumentation von CARATHÉODORY ist auch Gegenstand einer didaktischen Dissertation (QUAST 1978 ([67])).

2. Den anderen Zuständen werden so Werte zugeordnet, daß gilt:

$$s(a_m) \leq s(a_n) \quad \stackrel{Def.}{\iff} \quad a_m \prec a_n \quad (2.3.5)$$

Aufgrund von (2.3.3) kann auf diese Weise jedem Zustand ein Wert zugeordnet werden. Die Funktion ist insofern wohldefiniert, als die relative Lage der Werte auf der Zahlengeraden unabhängig ist von der Reihenfolge der Festlegung. Auf diese Weise wird  $s$  zu einer Funktion, die die gegenseitige adiabatische Erreichbarkeit beschreibt. Sie erfüllt definitionsgemäß das Entropieprinzip (s. S. 17). Die zu machenden mathematischen und physikalischen Voraussetzungen sind denkbar einfach: Der 2. Hauptsatz geht bis hierher nur insofern ein, als vorausgesetzt wird, daß es Zustandspaare gibt, die nicht gegenseitig adiabatisch erreichbar sind.

Die Einführung hat jedoch bisher folgende Nachteile:

1. Durch (2.3.4) und (2.3.5) kann nur auf einer abzählbaren Zustandmenge eine Funktion definiert werden, die demzufolge insbesondere weder differenzierbar noch stetig ist.
2. Physikalische Bedeutung hat nur das Vorzeichen der Differenz zweier Funktionswerte. Die Beträge der Differenzen oder der Quotienten sind dagegen ohne Aussagekraft; sie können weitgehend willkürlich gewählt werden. Mit anderen Worten: Die Funktion  $s$  definiert lediglich einen komparativen Begriff (siehe Kap. 3.2), von dem nicht klar ist, wie er quantifiziert werden kann.

BUCHDAHL schlägt zur Lösung dieser Probleme folgenden Weg vor<sup>20</sup>: Vorausgesetzt wird die Existenz einer differenzierbaren Energiefunktion  $U$  und ebenso die Möglichkeit, an einem adiabatisch abgeschlossenen System isometrisch beliebig viel Arbeit zu verrichten, d.h. so, daß sich die Deformationskoordinaten  $\bar{x}$  von Anfangs- ( $a$ ) und Endzustand ( $b$ ) nicht unterscheiden:

$$U \leq U' \quad \implies \quad a(\bar{x}, U) \prec b(\bar{x}, U') \quad \iff \quad s(a) \leq s(b) \quad (2.3.6)$$

Dann kann man bei der Definition der Entropie folgendermaßen auf den Energiebegriff zurückgreifen:

---

<sup>20</sup>Eine weitere Arbeit (BUCHDAHL et al. 1962) trägt zu den hier verfolgten Gedanken nichts Neues bei: In ihr werden nur in nicht konstruktiver Weise die Folgerungen untersucht, die sich aus dem um physikalisch schwer zu interpretierende topologische Zusatzannahmen erweiterten Prinzip von CARATHÉODORY ergeben.

1. Mit Hilfe des Prinzips von CARATHÉODORY (s. S. 15) läßt sich zeigen, daß aufgrund von (2.3.6) für Zustände mit gleichen Werten der Deformationskoordinaten die durch die Energie gegebene Ordnung übereinstimmt mit der der adiabatischen Erreichbarkeit:

$$U_1 \leq U_2 \iff a_1(\bar{x}, U_1) \prec a_2(\bar{x}, U_2) \quad (2.3.7)$$

2. Die „Gerade“  $L$  aller Zustände mit denselben fest gewählten Werten von Deformationskoordinaten  $\bar{x}$  wird nun folgendermaßen als Bezugslinie für die Konstruktion einer Entropiefunktion herangezogen: Zu jedem Zustand  $a$  wird zunächst derjenige Zustand  $a_L \in L$  gesucht, der von  $a$  adiabatisch erreichbar ist und von dem aus umgekehrt auch  $a$  adiabatisch erreichbar ist<sup>21</sup>. Dann ist offensichtlich aufgrund von (2.3.7) ein Zustand  $b$  genau dann von einem Zustand  $a$  adiabatisch erreichbar, wenn der  $b$  zugeordnete Zustand  $b_L$  eine mindestens ebenso große Energie besitzt wie der  $a$  zugeordnete Zustand  $a_L$ :

$$a \prec b \iff U(a_L) \leq U(b_L)$$

Die Zuordnung

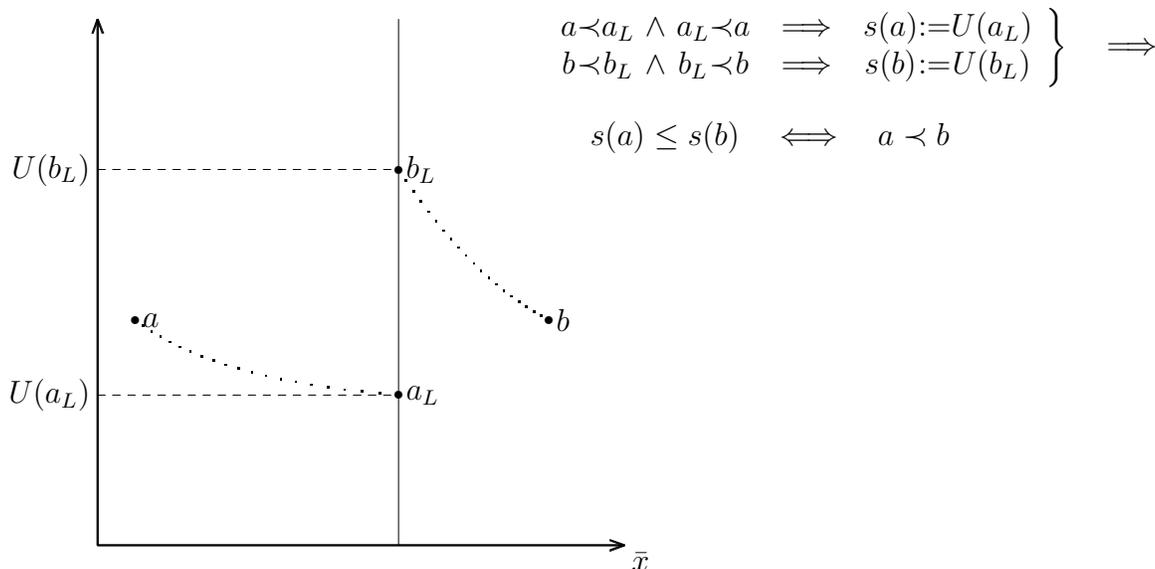
$$s(a) := U(a_L) \quad (2.3.8)$$

erfüllt also (2.3.5).

3. Die so definierte Funktion  $s$  erweist sich als empirische Entropie im Sinne CARATHÉODORY's (s. S. 16), erfüllt also die Bedingung (2.2.1). Die weiteren Folgerungen können also wie dort gezogen werden.

Die Vorteile dieses Verfahrens sind einerseits in dem Umstand begründet, daß die (zunächst) sehr wenigen Voraussetzungen explizit genannt werden, die Einwände 1 und 2 (S. 12 und 13) also entfallen, und andererseits in der Definition der Entropie als einer Größe, deren Änderung die relative adiabatische Erreichbarkeit beschreibt. Darüberhinaus können komparative Begriffe in anderen physikalischen Bereichen in genau entsprechender Weise eingeführt werden. Einwand 3 (S. 14) entfällt also auch. Die diesem Einwand zugrunde liegenden Gedanken sind allerdings insofern auch bei BUCHDAHL's Verfahren nicht gegenstandslos, als sich die Entropieänderung zunächst lediglich als dreiwertiges Merkmal ergibt, dessen Verschärfung zu einem quantitativen Begriff (siehe z.B. CARNAP 1974 ([25], S. 69 ff)) sich auf andere Größen nicht ohne weiteres übertragen läßt.

<sup>21</sup>Einen solchen gibt es, da die Deformationskoordinaten reversibel verändert werden können.



**Abbildung 2.1:** Zur Definition einer empirischen Entropie mit Hilfe der Energie

Der Einwand gegen das hohe mathematische Abstraktions- und Anspruchsniveau (Einwand 4, S. 18) kann auch hier erhoben werden. Ein Vorteil dieses Verfahrens liegt aber darin, daß die damit verbundenen Schwierigkeiten erst bei der Metrisierung des komparativen Begriffes auftreten und insbesondere bei dem Versuch, Stetigkeit und Differenzierbarkeit der Entropiefunktion sicherzustellen<sup>22</sup>.

## 2.4 Die Entropieänderung als Maß für die Irreversibilität von Prozessen (GILES)

In die von CARATHÉODORY begründete Tradition ordnet sich auch der Vorschlag von GILES (1964, [41]) ein, die Entropie auf der Grundlage eines Irreversibilitätsmaßes für Prozesse einzuführen, das so definiert wird, daß es sich darstellen läßt als Differenz der Werte einer Zustandsfunktion – eben der Entropie – für den Anfangs- und den Endzustand. Charakteristisch für die Metrisierung der neuen Größe ist die *Forderung der Additivität*, die sich dann auf die Entropie übertragen läßt, während bei den bisher beschriebenen Ansätzen die Additivität der Entropie mehr oder weniger eine Folge ihrer Definition war. Es zeigt sich, daß wesentliche Eigenschaften der Entropie ohne den Begriff der Adiabasis herausgearbeitet werden können.

Den Ausgangspunkt für einen Irreversibilitätsvergleich bildet folgende Idee:

<sup>22</sup>Dieses Problem trat bei den anderen Verfahren nicht auf, da aufgrund der unvollkommenen Trennung von Mathematik und Physik diese Eigenschaften (mehr oder weniger) implizit vorausgesetzt wurden.

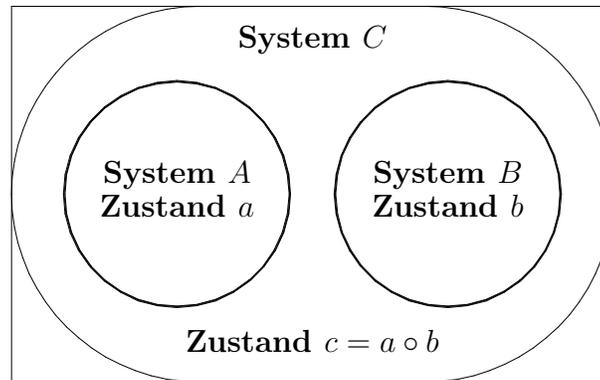


Abbildung 2.2: Vereinigung von Zuständen

*Von zwei in der Natur spontan ablaufenden, und damit irreversiblen, Prozessen wird derjenige als stärker irreversibel betrachtet, der den anderen **zurückspulen** (to drive backwards) kann in dem Sinne, daß er zusammen mit der Umkehrung des anderen Prozesses spontan abläuft.*

*Als mindestens doppelt so irreversibel wird dieser Prozeß bezeichnet, wenn er den anderen Prozeß sogar zweimal zurückspulen kann<sup>23</sup>.*

Um basierend auf dieser Idee die Existenz einer additiven Irreversibilitätsfunktion beweisen zu können, werden zwei Relationen zwischen den Zuständen eingeführt:

1. Zwei Systeme  $A$  und  $B$  können *betrachtet* werden als ein einziges System  $C$ . Befinden sich die Einzelsysteme in den Zuständen  $a$  und  $b$ , dann schreibt man für den Zustand des zusammengesetzten Systems  $c = a \circ b$ <sup>24</sup>.

Die Summenbildung ist eine rein konzeptionelle Operation, beinhaltet also insbesondere *keinerlei Wechselwirkung*. Das hat zur Folge, daß zwar jeder Zustand  $a \circ b$  ein Zustand des zusammengesetzten Systems ist, daß es aber auf der anderen Seite Zustände eines Gesamtsystems gibt, die sich nicht so darstellen lassen – nämlich solche, in denen die Einzelsysteme miteinander wechselwirken<sup>25</sup>.

2. Wenn die Zustände  $a$  und  $b$  eines Systems ineinander übergehen können, ohne daß eine Veränderung außerhalb des Systems zurückbleibt, dann schreibt man  $a \rightarrow b$  und sagt „ $a$  geht über in  $b$ “.

Vorausgesetzt werden müssen folgende Eigenschaften:

<sup>23</sup>Hier fließt die Forderung nach Additivität ein!

<sup>24</sup>GILES schreibt  $a + b$ .

<sup>25</sup>So sind z.B. die Zustände des aus Wasser und Zucker zusammengesetzten Systems „Zuckerlösung“ nicht als Vereinigung von Zuständen der Systeme „Zucker“ und „Wasser“ darstellbar.

1) Die Operation „ $\circ$ “ ist assoziativ und kommutativ. (2.4.1)

2) Die Relation „ $\rightarrow$ “ ist reflexiv und transitiv. (2.4.2)

Für alle Zustände  $a, b, c$  gilt<sup>26</sup>

3)  $a \circ c \rightarrow b \circ c \iff a \rightarrow b$  (2.4.3)

4)  $a \rightarrow b \wedge a \rightarrow c \implies b \rightarrow c \vee c \rightarrow b$  (2.4.4)

5)  $(\forall N \in \mathbb{N} \exists n > N \mid na \circ c \rightarrow nb \circ d) \implies a \rightarrow b$  (2.4.5)

Die Voraussetzungen 1) - 3) sind aufgrund der physikalischen Interpretation von „ $\circ$ “ und „ $\rightarrow$ “ evident. Bedingung 4) entspricht der Zusammenhangsannahme BUCHDAHLs (2.3.3). Ihre etwas kompliziertere Formulierung ist notwendig, weil GILES den Begriff des Systems in seiner Theorie vermeidet. Obige Prämisse ist deshalb erforderlich, um sicherzustellen, daß  $b$  und  $c$  zu demselben System gehören und darüber hinaus z.B. gleiche Energiewerte besitzen. (2.4.5) beinhaltet die Annahme, daß  $a$  in  $b$  übergeht, wenn eine „beliebig kleine“ Zustandsänderung außerhalb des Systems den Übergang induzieren kann.

Der Existenzbeweis für eine Irreversibilitätsfunktion ist im oben angedeuteten Sinne konstruktiv auf der Menge derjenigen Zustandpaare  $[a, b]$ <sup>27</sup>, für die  $a \rightarrow b$  oder  $b \rightarrow a$  gilt („mögliche Prozesse“). Für die Ausdehnung auf alle Zustandspaare wird ein gruppentheoretischer Satz benutzt, nach dem zu additiven Funktionen einer Untergruppe additive Erweiterungen auf die Gesamtgruppe existieren. Mit Hilfe der so nachgewiesenen Irreversibilitätsfunktion  $I'$  kann durch

$$S(a) := I'[a, 2a] \quad (2.4.6)$$

eine Zustandsfunktion definiert werden, für die gilt:

$$S(a \circ b) = S(a) + S(b) \quad (2.4.7)$$

$$a \rightarrow b \implies S(a) \leq S(b) \quad (2.4.8)$$

An dieser Stelle tauchen zwei Probleme auf:

1. Die Funktion  $S$  ist durch die Definition nicht eindeutig bestimmt (a.a.O. S. 46).
2. Über die Stetigkeit und Differenzierbarkeit von  $S$  können keine Aussagen gemacht werden (a.a.O. S. 60 ff).

<sup>26</sup> $na$  wird induktiv definiert:  $1a = a, (n+1)a = na \circ a$ .

<sup>27</sup>GILES schreibt  $(a, b)$ .

Im Zusammenhang mit dem ersten Problem werden adiabatische Prozesse eingeführt (der Begriff der Adiabase tauchte bisher in der Theorie nicht auf!). Die Lösung des zweiten Problems ist jedoch schwierig. Um die Existenz einer stetigen Entropiefunktion nachweisen zu können, muß zunächst eine Topologie auf der Menge der Zustände eingeführt und das Axiomensystem (2.4.1) - (2.4.5) durch Hinzunahme weiterer Axiome und eine schrittweise Verfeinerung von (2.4.5) abgeändert werden. Die Differenzierbarkeit wird zunächst durch ad-hoc Annahmen sichergestellt, die sich später bei der Beschränkung auf spezielle Zustände und Systeme („perfekte Gleichgewichtszustände“, „perfekte thermodynamische Systeme“) als überflüssig erweisen (a.a.O., Kap. 9 u. 19).

Mißt man die Theorie von GILES an den oben gegen andere Verfahren zur Entropieeinführung erhobenen Einwänden, so zeigt sich, daß die ersten beiden aufgrund der vollkommenen Trennung zwischen mathematischem und physikalischem Gehalt der Theorie – eine mathematische Theorie mit Axiomen und deduktiven Beweisen auf der einen Seite, physikalische Interpretationsregeln auf der anderen – völlig hinfällig werden. Eher scheinen entgegengesetzte Einwände möglich zu sein, die darauf zielen, daß die gemachten Voraussetzungen nicht ausreichen, um die Stetigkeit und Differenzierbarkeit der Entropiefunktion völlig sicherzustellen (COOPER 1967 ([26]), DUISTERMAAT 1968 ([32])).

Der Vorteil dieses Verfahrens liegt insbesondere darin, daß auch der 3. Einwand (S. 14) nicht erhoben werden kann: Die Entropie wird so eingeführt, daß ihre Änderung ein quantitatives Maß für die (geeignet definierte) Irreversibilität von Prozessen ist. Dadurch, daß von vornherein die Additivität gefordert wird, ähnelt die Konstruktion einer Vorgehensweise, mit der auch andere extensive Größen wie (schwere und träge) Masse, Länge, Zeit und elektrische Stromstärke eingeführt werden können. Durch geeignete Wahl der Relationen kann auch die Energie völlig analog definiert werden (DUISTERMAAT 1968 ([32]))<sup>28</sup>.

Die große Allgemeinheit der Aussagen hat allerdings ein sehr hohes mathematisches Anspruchsniveau zur Folge: Wird bereits beim Existenzbeweis für die Irreversibilitätsfunktion ein recht tiefliegender gruppentheoretischer Satz benutzt, so erfordert die Einführung von Stetigkeits- und Differenzierbarkeitseigenschaften eine genaue Kenntnis allgemeiner algebraischer Strukturen.

## 2.5 Zusammenfassung

Es hat sich gezeigt, daß die gegen die klassische Entropieeinführung erhobenen Einwände auf die neueren Darstellungen immer weniger anwendbar sind. Die zunehmende Trennung von mathematischem und physikalischem Gehalt der Thermodynamik hat zur Folge, daß die einfließenden Voraussetzungen immer deutlicher zutage treten. Eine Folge ist allerdings auch der zunehmende Abstraktionsgrad der erforderlichen Mathematik – insbesondere bei

---

<sup>28</sup>Bei GILES wird die Energie, aufbauend auf denselben Axiomen, simultan mit anderen Größen als Erhaltungsgröße bei den möglichen Prozessen eingeführt.

der Konstituierung von Stetigkeits- und Differenzierbarkeitseigenschaften. Der Übergang zur Einführung der Entropie als einer Größe, deren Änderung physikalisch bedeutsam ist, hat bei BUCHDAHL und GILES eine zunehmende Vergleichbarkeit mit Verfahren zur Folge, die auch in anderen Gebieten der Physik angewendet werden können.

Bei einem Vergleich der drei „axiomatischen“ Entropieeinführungen zeigt sich trotz aller Unterschiede in der Darstellung eine gemeinsame empirische Basis<sup>29</sup>. Die folgenden Aussagen bilden nämlich die grundlegenden Voraussetzungen für die Entropiekonstruktion:

1. Es gibt (genügend viele) irreversible (bzw. adiabatisch nicht mögliche) Zustandsänderungen (**Existenzaxiom**).
2. Von zwei Zuständen eines (adiabatisch abgeschlossenen) Systems ist mindestens einer vom anderen erreichbar (**Zusammenhangsaxiom**).
3. Sehr kleine Zustandsänderungen sind vernachlässigbar (**Stetigkeitsaxiom**) (Wegen genauerer Formulierungen siehe BUCHDAHL et al. 1962, Aussagen (1.3) und (3.3); Aussage (2.4.5) und GILES ([41], S. 66)).
4. In beliebiger Nähe jedes Zustandes eines adiabatisch abgeschlossenen Systems existieren von diesem nicht erreichbare Zustände (**Dimensionsaxiom**).

Axiome 1 und 2 reichen im wesentlichen aus, um eine Entropie zu definieren und ihre charakteristischen Eigenschaften (Additivität und Nichtabnehmen bei natürlichen bzw. adiabatischen Zustandsänderungen) herauszuarbeiten. Mit Axiom 3 kann zunächst ihre Beschränktheit und schließlich ihre Stetigkeit nachgewiesen werden (nicht einmal dazu gebraucht man also das Prinzip von CARATHÉODORY!). Mit Axiom 4 kann dann gezeigt werden, daß durch  $s = \text{const}$  im  $n$ -dimensionalen Zustandsraum eines Systems  $(n-1)$ -dimensionale Mannigfaltigkeiten definiert werden. Um deren Differenzierbarkeit nachweisen zu können, sind allerdings noch weitere Annahmen erforderlich (**Differenzierbarkeitsaxiome**). Dimensions- und Differenzierbarkeitsaxiome werden bei GILES durch Beschränkung auf spezielle Systeme vermieden, die sie automatisch erfüllen.

Die Axiome 1 und 2 erweisen sich also als grundlegend für ein erstes Verständnis der Entropie als einer Größe, deren Änderung von Beginn an physikalisch interpretiert wird. Angesichts dessen ist die lang andauernde Mißachtung von Axiom 2 erstaunlich – und ebenso seine Einschätzung als untergeordnetes Gesetz (ancillary law) durch BUCHDAHL ([22], S. 69). Im Falle seiner Verletzung – z.B. bei allen Systemen, die irgendeine Art von

---

<sup>29</sup>Darüberhinaus werden die engen Beziehungen zwischen Energie- und Entropiebegriff verständlich: In der klassischen Darstellung und bei CARATHÉODORY wird die Entropie nach dem Energiebegriff und mit seiner wesentlichen Hilfe eingeführt. BUCHDAHL benutzt den Energiebegriff zur Metrisierung des Entropiebegriffs. Bei GILES beruht die Existenz beider Funktionen im wesentlichen auf denselben Grundannahmen. Ähnliches deutet sich bei CARATHÉODORY dadurch an, daß das Zusammenhangsaxiom bei der Einführung beider Begriffe vorausgesetzt werden muß (siehe Fußnote 16 auf S. 17).

Hysteresis zeigen (wie plastisch verformte Festkörper) – ist die Definition einer (verallgemeinerten) Entropie sehr schwierig (BRIDGMAN 1950 ([19])).

Um zu konkreten physikalischen Aussagen zu kommen, müssen den Axiomen noch physikalische Erfahrungen hinzugefügt werden, da die axiomatisierte Theorie z.B. keine Aussagen darüber enthält, *welche* Zustandsänderungen (adiabatisch) möglich sind und welche nicht. Konkrete Aussagen über das Verhalten der Entropie, ihre Abhängigkeit von anderen Zustandsgrößen, können erst gemacht werden, wenn diesbezüglich Erfahrungen mit eingehen. Von dieser Art sind die klassischen Formulierungen des 2. Hauptsatzes, die die Irreversibilität bestimmter Klassen von Prozessen beinhalten.

Ein wesentlicher Vorteil der von BUCHDAHL vorgeschlagenen Entropieeinführung liegt darin, daß die erhöhten mathematischen Anforderungen an den Lernenden erst gestellt werden müssen, nachdem wesentliche Eigenschaften der Entropie bereits behandelt worden sind – nämlich erst bei ihrer Metrisierung.

Im folgenden wird basierend auf den Grundideen der Theorien von BUCHDAHL und GILES ein Verfahren zur Entropieeinführung entwickelt, das weitgehend identisch ist mit dem Verfahren, mit dem in der Schulbuchliteratur häufig extensive Grundgrößen definiert werden. Deshalb ist es sinnvoll, zunächst die allgemeinen Grundlagen dieses Verfahrens aufzudecken. Dabei wird deutlich werden, daß die in die Entropieeinführung einfließenden Grundannahmen zwar in ihrer expliziten Form charakteristisch für den Entropiebegriff sind, daß aber die Gültigkeit genau entsprechender Aussagen auch bei der Einführung anderer Größen vorausgesetzt werden muß.

Die mathematischen Schwierigkeiten können weitgehend umgangen werden: Zu einem Teil hängen sie mit dem Existenzbeweis zusammen, durch den das Metrisierungsverfahren vervollständigt wird (siehe insbesondere Anhang 1), sind also nicht charakteristisch für den Entropiebegriff. Zum anderen Teil treten sie weitgehend im Zusammenhang mit Stetigkeits- und Differenzierbarkeitsproblemen auf. Beide Problemkreise sind zwar von wissenschaftstheoretischem Interesse, spielen aber in der Anfängerausbildung keine Rolle, so daß auf mathematische Strenge verzichtet werden kann, wenn nur die empirischen, konventionellen und logischen Grundlagen deutlich werden.



# Kapitel 3

## Probleme der Einführung extensiver Grundgrößen

### 3.1 „Definition“ extensiver Grundgrößen durch Festlegung eines Meßverfahrens

In der Schulbuchliteratur findet man einen sehr weitgehenden Konsens darüber, wie Grundgrößen, das sind solche, deren Erklärung nicht auf andere Größen zurückgeführt werden soll, in der Physik einzuführen sind. Wenn man daraus auf den Unterricht in der Schule schließen darf, werden dort – vorausgesetzt, daß die Notwendigkeit der Erklärung überhaupt thematisiert wird – Grundgrößen dadurch definiert, daß verabredet wird, wie sie zu messen sind.

Das Meßverfahren besteht aus den folgenden drei Schritten:

#### Meßverfahren für extensive Grundgrößen

1. Festlegung der Bedingung, unter der zwei Objekten derselbe Wert zugeordnet werden soll (**Gleichheitsregel**).
2. Festlegung der Bedingung, unter der einem Objekt der doppelte (dreifache, . . . , n-fache) Wert zugeordnet werden soll wie einem anderen (**Viel-fachheitsregel**).
3. Auswahl eines Objektes, auf das alle Vergleiche bezogen werden sollen, dem also willkürlich ein bestimmter Zahlenwert (meistens 1) zugeordnet werden soll (**Einheitsregel**)<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup>Dissenz besteht allerdings über die Bedeutung dieser drei Schritte und damit auch über die Reihenfolge, in der sie zu behandeln sind. So entsteht häufig der Eindruck, als sei die Einheitsregel der wichtigste Teil der Vereinbarung (siehe z.B. HÖFLING 1972 ([48]), S. 368 ff), wo nur die Einheit der Stromstärke definiert, die Eichung von Amperemetern aber nicht behandelt wird) – ein Umstand, den SEXL 1979

Da einige mit diesem Meßverfahren zusammenhängende Probleme am Beispiel der Masse erläutert werden sollen, sei hier folgendes Beispiel angegeben:

**Meßverfahren für die (schwere) Masse**

1. Zwei Körper haben dieselbe Masse, wenn sie sich auf einer Balkenwaage gegenseitig das Gleichgewicht halten.
2. Ein Körper  $K_2$  hat die doppelte Masse wie ein Körper  $K_1$ , wenn  $K_1$  zusammen mit einem weiteren Körper gleicher Masse – beide auf eine Schale der Balkenwaage gelegt – dem Körper  $K_2$  das Gleichgewicht hält.
3. Die Einheit der Masse wird repräsentiert durch einen Prototyp in Paris.

Nun entsteht beim Lesen vieler Schulbücher der Eindruck, als sei die Angabe eines solchen Meßverfahrens ausschließlich eine Sache der Konvention, als sei der Mensch also dabei völlig unabhängig von den Eigenschaften der Vorgänge in der Natur (besonders deutlich z.B. in DORN-BADER 1974 ([30]) und HÖFLING 1973 ([49]), aber auch bei GREHN 1978 ([42]) und SCHREINER 1977 ([78]), wo Einschränkungen nur mit einigen allgemeinen Bemerkungen gemacht werden; eine positive Ausnahme bildet KUHN 1975 ([61]).). Dabei ist es offensichtlich, daß man sich mit willkürlich festgelegten Meßverfahren sehr schnell in Widersprüche verwickeln kann.

Würde man z.B. statt obiger Gleichheitsregel für die Masse folgende Verabredung treffen: Zwei Körper haben dieselbe Masse, wenn sie beim Fallen in Erdnähe dieselbe Beschleunigung erfahren, dann entstünde ein Widerspruch zur Vielfachheitsregel, da sich zeigen würde, daß (bei Vernachlässigung des Luftwiderstandes) alle Körper dieselbe Masse haben.

Daß auch die Einheitsregel nicht problemlos ist, verdeutliche man sich anhand der Versuche, einen mit Helium gefüllten Luftballon oder ein offenes Gefäß mit Wasser als Bezugskörper auszuwählen!

In die Angabe eines solchen Meßverfahrens geht also stillschweigend die Erfahrung gewisser Gesetzmäßigkeiten der Natur mit ein („Eine mühsam errungene Erkenntnis sinkt herab zur Definition.“ (JUNG 1979 ([56], S. 76)).

Da diesen Problemen aber anscheinend in der Schule wenig Beachtung geschenkt wird<sup>2</sup>, soll am Beispiel des skizzierten Meßverfahrens aufgezeigt werden, wieviel Erfahrungen und stillschweigend gemachte Einschränkungen in die Einführung neuer Größen einfließen. Dabei ergeben sich die Voraussetzungen im Rahmen der schrittweisen Analyse als die

---

[84]) mit folgendem Satz persiflierte: „Physikunterricht dient der Ausbildung zukünftiger Direktoren von Eichämtern.“

<sup>2</sup>Ein vor kurzem in einer fachdidaktischen Zeitschrift erschienener Aufsatz (LANGENSIEPEN 1981 ([63])) trägt trotz einiger richtiger Anmerkungen eher zur Vernebelung dieser Probleme bei.

Bedingungen, die erfüllt sein müssen, damit das mit der Formulierung eines Meßverfahrens angestrebte Ziel auch erreicht wird – das Ziel nämlich, jedem Objekt eindeutig eine Zahl zuzuordnen zu können, die als Maß für die Ausgeprägtheit des zu beschreibenden Merkmals angesehen werden kann.

Zwar gibt es auch andere Möglichkeiten zur Einführung neuer Begriffe: So führen z.B. SCHÜRMAN et al. 1979 ([79]) den Kraft- und den Massenbegriff über den empirischen Nachweis der Konstanz gewisser Quotienten ein (siehe dazu insbesondere LUDWIG 1974 ([64], Kap. III)). Zusammenfassende Darstellungen befinden sich z.B. in JUNG 1979 ([56], kurz!) und STEGMÜLLER 1970 ([86], ausführlich!). Auch sind gegen die Verwendung solcher Meßverfahren Einwände erhoben worden (siehe z.B. SEXL 1979 ([83], SCHÜRMAN 1980 ([80]), vgl. dazu auch BACKHAUS et al. 1980 ([3])). Die Analyse wird jedoch eine recht weitgehende Klärung des Verhältnisses von Konvention und Empirie bei der physikalischen Begriffsbildung ermöglicht und weiterreichende Probleme zumindest sichtbar machen.

## 3.2 Komparative Begriffe

Ziel der Vereinbarung eines Meßverfahrens der oben angegebenen Form ist die Wiedergabe einer Eigenschaft physikalischer Objekte durch reelle Zahlen so, daß die Anordnung der reellen Zahlen gewissermaßen die Ordnung der Objekte bezüglich der zu beschreibenden Eigenschaft widerspiegelt. Bevor man jedoch an die Metrisierung – d.h. an die numerische Beschreibung – einer Eigenschaft geht, kann man die Objekte i.a. bezüglich dieses Merkmals qualitativ miteinander vergleichen, d.h. man kann entscheiden, bei welchem von zwei Objekten das Merkmal stärker ausgeprägt ist, bzw. wann es bei beiden übereinstimmt. Man hat also eine empirisch feststellbare Relation  $F$  zwischen den Objekten: Wenn zwei Objekte  $a$  und  $b$  in der Beziehung  $aFb$  zueinander stehen, sagt man, bei  $a$  sei das Merkmal mindestens so stark ausgeprägt wie bei  $b$ <sup>3</sup>.

Für die Einführung der Masse könnte man z.B. folgende Relation betrachten:

$$a F b \iff \text{Werden } a \text{ und } b \text{ auf die beiden Schalen einer Balkenwaage gelegt, dann senkt sich die Schale mit } b \text{ nicht.}$$

Damit überhaupt eine Chance besteht, allen Objekten Zahlen zuzuordnen zu können, die die durch  $F$  beschriebene Beziehung zwischen den Objekten widerspiegeln, muß die Relation  $F$  folgende Eigenschaft haben: Mit ihrer Hilfe muß es möglich sein, die Objekte in einer sogenannten Quasireihe (HEMPEL ([46])) derart in Schichten anzuordnen (s. Abb. 3.1), daß gilt:

1. Alle Objekte einer Schicht stimmen untereinander in dem Merkmal überein. Diese Beziehung nennt man den **symmetrischen Teil der Relation  $F$** <sup>4</sup>:

---

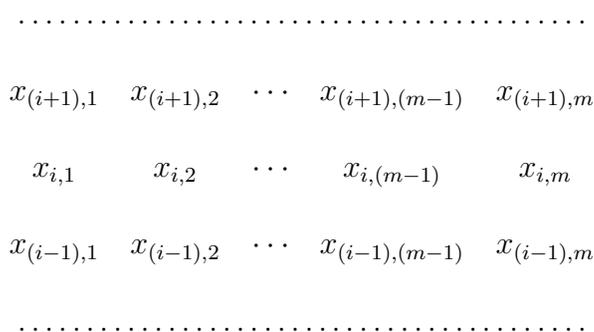
<sup>3</sup>„ $F$ “ stehe für „Folgerrelation“: „ $a F b$ “ wird „ $a$  folgt  $b$  nach.“ gelesen.

<sup>4</sup>„ $K$ “ steht für „Koinzidenzrelation“.

$$a K b \stackrel{\text{Def}}{\iff} a F b \wedge b F a \tag{3.2.1}$$

2. Bei allen Objekten einer Schicht ist das Merkmal stärker ausgeprägt als bei allen Objekten darunter liegender Schichten (Die Schichten dürfen also keine gemeinsamen Objekte haben und sich auch nicht schneiden). Diese Beziehung nennt man den **unsymmetrischen Teil von  $F$** :

$$a F^* b \stackrel{\text{Def}}{\iff} a F b \wedge \neg(b F a) \tag{3.2.2}$$



**Abbildung 3.1:** Anordnung von Objekten in einer Quasireihe: Alle Objekte einer Schicht koinzidieren:  $x_{i,j} K x_{i,k}$ ; alle Objekte einer Schicht folgen allen Objekten tieferer Schichten nach:  $i < j \iff x_{j,k} F^* x_{i,l}$ .

Diese Bedingungen sind erfüllt, wenn für alle Objekte  $a, b, c$  gilt<sup>5</sup>:

**Bedingungen für eine Quasireihe**

1) $a F b \wedge b F c \implies a F c$	( <b>Transitivität</b> )	(Q)
2) $a F b \vee b F a$	( <b>Konnexität</b> )	

Das Aufstellen dieser Bedingungen ist aufgrund des anvisierten Zieles eine logische Notwendigkeit. Ihr Erfülltsein wird man in der Regel empirisch überprüfen müssen<sup>6</sup>:

<sup>5</sup>Diese Bedingungen sind äquivalent zu den von HEMPEL (a.a.O. S. 57) und STEGMÜLLER (a.a.O. S. 31) für  $K$  und  $F^*$  angegebenen.

<sup>6</sup>Manchmal ist es auch eine logische Konsequenz der Definition von  $F$ , so z.B. bei der Transitivität der Relation „ $\prec$ “ (siehe S. 19).

- Implizit ist in (Q) die Forderung enthalten, daß  $F$  wohldefiniert ist, z.B. also die Gültigkeit der Aussage  $a K b$  nicht vom Ort abhängt, an dem sich die Objekte befinden. Bei der Messung von Massen werden dadurch z.B. Orte und Körper ausgeschlossen, an denen der Auftrieb eine Rolle spielt.
- Die Symmetrie der Relation  $K$  beinhaltet im Falle der Massenmessung u.a. die Gleicharmigkeit der Waage.
- Am Beispiel der Forderung nach Transitivität sei kurz auf das allgemeine, sehr schwierige Problem der Meßungenauigkeit hingewiesen:

Im Rahmen einer Reihe von mit Fehlern behafteten Messungen sei die Gültigkeit der Aussagen  $a_1 K a_2, a_2 K a_3, \dots, a_{n-1} K a_n$  festgestellt worden. Dann ist es durchaus möglich, daß die Fehler der Einzelmessungen derart kumulieren, daß trotzdem  $a_1 F^* a_n$  festgestellt wird. Hier zeigt sich, daß die Gültigkeit von (Q) sicher nur in gewissen Grenzen gefordert werden darf. Das Problem der Ungenauigkeit in physikalischen Theorien geht aber weit über den Rahmen dieser Arbeit hinaus (siehe z.B. LUDWIG, a.a.O. §6). Deshalb wird nur an einigen Stellen darauf hingewiesen.

- Das Beispiel auf S. 30 macht noch das Fehlen der Forderung nach Objekten deutlich, für die  $a F^* b$  gilt. Diese Forderung wird hier nicht aufgeführt, weil sie in einer späteren Bedingung ((M4), S. 36) enthalten ist.

Die Metrisierung der durch  $F$  charakterisierten Eigenschaft besteht nun in der Zuordnung je einer Zahl zu jedem Objekt so, daß eine Verhältnisskala<sup>7</sup> entsteht, deren „ $\geq$ “-Relation  $F$  wiedergibt. Eine solche Zuordnung  $M$  heißt **Adäquate Metrisierung der Quasireihe**, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

- |  |       |
|--|-------|
| 1) $M$ ordnet jedem Objekt genau eine Zahl zu.<br>2) Das Zuordnungsverfahren ist konstruktiv.<br>3) $a F b \iff M(a) \geq M(b)$ <sup>8</sup> | (AMQ) |
|--|-------|

Nun ist es bis hierher unklar, wie man vorgehen soll, wenn man den in einer Quasireihe angeordneten Objekten konstruktiv Zahlen zuordnen will. Zwar kann man sich folgendes Verfahren denken:

1. Man wähle ein beliebiges Objekt  $a$  aus und setze

$$M(a) = 0.$$

---

<sup>7</sup>Es gibt auch Metrisierungen, die zu anderen Skalen (z.B. Differenz- oder logarithmischen) führen (siehe z.B. KRANTZ et al. 1971 ([59], S. 9 ff) und STEGMÜLLER (a.a.O. S. 61 ff)). Hier interessieren nur Verhältnisskalen.

<sup>8</sup> $M$  ist also eine bijektive Abbildung auf der Menge der auf S. 32 definierten Schichten (das sind die Äquivalenzklassen bzgl.  $K$ ).

2. Einem zweiten Objekt  $b$  werde, je nachdem, ob  $aF^*b$ ,  $aKb$  oder  $bF^*a$  gilt, die Zahl

$$M(b) = -1, M(b) = 0 \text{ oder } M(b) = 1$$

zugeordnet.

3. Angenommen es gelte  $bF^*a$ . Dann werde einem dritten Objekt  $c$ , je nachdem, ob  $aF^*c$ ,  $aKc$ ,  $cF^*a \wedge bF^*c$ ,  $cKb$  oder  $cF^*b$  gilt (Mehr Möglichkeiten gibt es nicht.), die Zahl

$$M(c) = -1, M(c) = 0, M(c) = \frac{1}{2}, M(c) = 1 \text{ oder } M(c) = 2$$

zugeordnet.

4. usw.

Die Situation ist aber aus zwei Gründen unbefriedigend:

- Durch dieses Verfahren kann nur einer abzählbaren Anzahl von Objekten eine Zahl zugeordnet werden.
- Die gefundene Zuordnung ist auch bei abzählbaren Objektmengen nicht eindeutig: Monotone Transformationen ändern nichts am Erfülltsein von (AMQ)<sup>9</sup>.

### 3.3 Extensive Größen

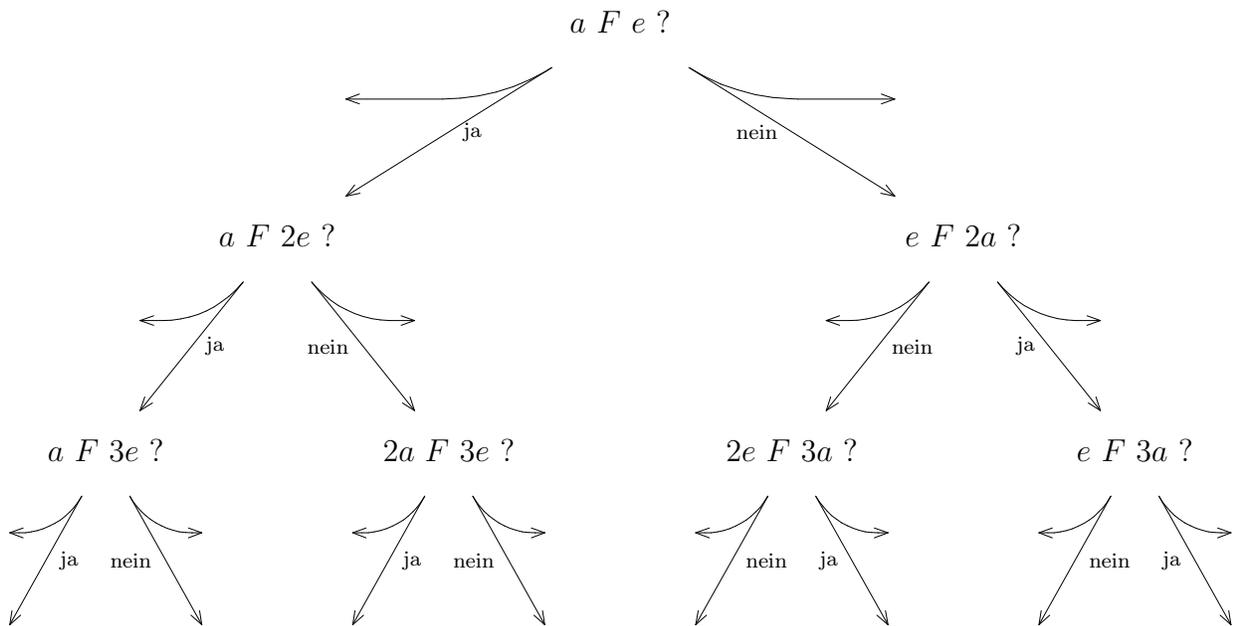
Mit dem in Kapitel 3.1 skizzierten Meßverfahren wird versucht, beide Probleme zu lösen. Eine Analyse tatsächlich vorkommender Vielfachheitsregeln zeigt nämlich, daß diese darauf hinauslaufen, über (AMQ) hinaus die Additivität der Größe bezüglich einer geeignet gewählten Verknüpfung „o“ zwischen den Objekten zu fordern. Das Meßverfahren wird dadurch im wesentlichen äquivalent zu den folgenden Bedingungen für alle Objekte<sup>10</sup>:

<sup>9</sup>Auf genau diese Situation trifft BUCHDAHL bei dem Versuch, die Entropie als Maß für die adiabatische Erreichbarkeit einzuführen (siehe S. 23 f).

<sup>10</sup>Genau entsprechen würde (G) dem Meßverfahren, wenn statt (G1) lediglich gefordert würde:

$$M(a) = M(b) \iff a K b. \quad (G1')$$

Tatsächlich wird meist ein Verfahren angegeben, das statt (G1) die „Gleichheitsregel“ (G1') enthält (siehe z.B. HEMPEL 1974, CARNAP 1974 und alle Schulbücher, in denen Größen auf diese Weise eingeführt werden). Für das Folgende ist (G1) bequemer. Es wird sich zeigen, daß eine zusätzliche Bedingung erfüllt sein muß, um mit (G1') zum Ziel zu kommen (s. Anmerkung 17, S. 40).



.....  
**Abbildung 3.2:** Meßverfahren zur Bestimmung einer Maßzahl  $M(a)$  mit Hilfe der Additivitätsregel

<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>M(a) \geq M(b) \iff a F b</math></li> <li>2. <math>M(a \circ b) = M(a) + M(b)</math></li> <li>3. <math>M(e) = 1 \text{ Einheit}^{11}</math></li> </ol>
--

(G)

In diese Bedingungen fließen in mehrfacher Weise Konventionen, d.h. freie Entscheidungen der Menschen ein:

- in (G1) die Wahl von  $\geq$  (statt z.B.  $\leq$ ),
- in (G3) die Auszeichnung der Zahl 1 und (in gewissen Grenzen) des Objektes,
- insbesondere aber in die Forderung (G2) nach Additivität (statt z.B. Multiplizität). Der Grund ist wohl insbesondere der Wunsch nach Einfachheit: Dadurch wird der Meßprozeß zu einer Verallgemeinerung des Zählvorganges.

---

<sup>11</sup>Die Wahl der Einheit wird später erläutert (Kap. 110).

Aufgrund von (G) ist es nun möglich, durch das in Abb. 3.2 dargestellte konstruktive Verfahren jedem Objekt einen Meßwert zuzuordnen:

Ist einmal die Antwort auf die Frage „ $ne F ma$ ?“ positiv, so wird, und das soll durch die abzweigenden Pfeile angedeutet werden, vor dem Fortfahren im Diagramm überprüft, ob auch  $ma F ne$  gilt. Im Falle der Bestätigung hat man dann aufgrund von (G)

$$ma K ne \implies M(a) = \frac{n}{m}M(e) = \frac{n}{m}.$$

Auf diese Weise ergibt sich also eine Verhältnisskala, die durch (G3) völlig bestimmt ist.

Damit durch dieses Verfahren das Ziel einer adäquaten Metrisierung der Quasireihe erreicht wird, müssen die Relationen „ $\circ$ “ und „ $F$ “ offenbar Eigenschaften besitzen, die denen von „ $+$ “ und „ $\geq$ “ im Bereich der reellen Zahlen entsprechen. Aufgrund dessen können zunächst<sup>12</sup> Bedingungen aufgestellt werden (STEGMÜLLER (a.a.O. S. 54 f) nennt sie **extensive Maßprinzipien**.), die sich folgendermaßen zu der Forderung zusammenfassen lassen, daß für alle Objekte  $a, b, c, d$  gelte<sup>13</sup>:

1. $a \circ b K b \circ a$	(schwache Kommutativität)	
2. $a \circ (b \circ c) K (a \circ b) \circ c$	(schwache Assoziativität)	
3. $a F b \iff a \circ c F b \circ c$	(Monotonie)	(M)
4. $a \circ b F^* a$	(Positivität) <sup>14</sup>	
5. $a F^* b \implies \exists c \text{ mit } a K b \circ c$	(Lösbarkeit)	

- (M3) wäre im Falle des Massenvergleiches z.B. verletzt, wenn zu zwei Wassermengen gleicher Masse die gleiche Menge Alkohol hinzugeführt wird, indem der Alkohol auf der einen Seite der Balkenwaage neben das Wasser gestellt wird, auf der anderen Seite aber mit diesem vermischt wird. Die auftretende Volumenänderung bewirkt aufgrund des Auftriebes in Luft eine Störung des Gleichgewichts der Waage.
- (M4) beinhaltet die Forderung nach der Existenz von Objekten mit verschieden starker Ausprägung des Merkmals, eine Forderung, die nicht a priori erfüllt sein muß, wie der Versuch zeigte, die Masse über die Schwerebeschleunigung einzuführen (S. 30).

<sup>12</sup>Es wird sich zeigen, daß diese Bedingungen in mancher Hinsicht zu schwach sind, daß aber auch eine davon überflüssig ist.

<sup>13</sup>Diese Bedingungen sind unter der Voraussetzung von (Q) mit den Bedingungen M1, M2, ..., M5, NN und C von STEGMÜLLER (a.a.O. S. 54 f) äquivalent.

<sup>14</sup>Hier werden Größen ausgeschlossen, die Werte beiderlei Vorzeichens annehmen können, wie z.B. die Stromstärke. Das Verfahren ist aber leicht auf solche Fälle zu verallgemeinern (vgl. S. 51)

- (M4) wird man nur bestätigt finden, wenn das „Meßgerät“ genügend empfindlich ist, um auf alle Objekte anzusprechen. Diese Bedingung stellt also wiederum eine Idealisierung der Forderung nach Meßgenauigkeit dar.

Über (M) hinaus muß aber offenbar eine weitere Bedingung erfüllt sein, damit das angegebene Meßverfahren funktioniert:

- Zu jedem Objekt  $a$  müssen mindestens abzählbar viele „Duplikate“  $a_i$  – das sind Objekte, für die  $a_i K a$  gilt – existieren oder herstellbar sein (mit diesem Problem beschäftigt sich LUDWIG (a.a.O. S. 27 ff) ausführlich.).
- Für „genügend große“ Objekte – d.h. für  $na$  und  $mb$  mit genügend großen  $n, m \in \mathbb{N}$  – muß feststellbar sein, welche Relation zwischen ihnen besteht.

Auch diese Forderung ist nicht unproblematisch, da sie für auf eine Weise definierte Relationen  $F$  niemals erfüllt ist (Man kann z.B. nicht beliebig große Körper auf eine Balkenwaage legen!).

Beide Bedingungen lassen sich in der mathematischen Forderung nach **Abgeschlossenheit des Objektbereiches  $B$  gegenüber der Verknüpfung „ $\circ$ “** zusammenfassen.

Nun sind aber die Bedingungen (M) insofern noch problematisch, als sie selbst unter dieser Voraussetzung nicht sicherstellen, daß allen Objekten Zahlen zugeordnet werden können: Wenn es nämlich zu einem Objekt  $a$  keine natürlichen Zahlen  $m$  und  $n$  gibt, mit denen  $ma K ne$  gilt, dann ist es nicht möglich,  $a$  allein aufgrund von (G) eine Zahl  $M(a)$  zuzuordnen<sup>15</sup>. Man kann allerdings leicht zeigen, daß (G) unter der Voraussetzung von (Q) und (M) eine adäquate Metrisierung des durch  $F$  definierten komparativen Begriffs sicherstellt, wenn alle Objekte  $a$  mit dem Bezugsobjekt  $e$  kommensurabel sind, also mit gewissen  $n, m \in \mathbb{N}$   $ma K ne$  erfüllen.

Um das Ziel einer adäquaten Metrisierung zu erreichen, sind nun zwei Wege möglich:

1. Hinzunahme der Bedingung, daß alle Objekte  $a$  mit  $e$  kommensurabel sein müssen (**Kommensurabilitätsprinzip**).
2. Aufstellen anderer zusätzlicher Bedingungen und evtl. Abänderung von (G), um das Ziel ohne die Annahme 1. zu erreichen.

Aufgrund der endlichen Genauigkeit aller physikalischen Messungen wird man mit 1. niemals in Widerspruch zur Erfahrung geraten. Diese Annahme hätte allerdings zur Folge, daß – auch theoretisch – nur rationale Meßwerte auftreten können. Die Begründung der Anwendbarkeit der reellen Analysis bei der physikalischen Beschreibung natürlicher Vorgänge würde dadurch wesentlich erschwert.

Es soll darum gezeigt werden, daß das Ziel der adäquaten Metrisierung auf Weg 2. mit nur unwesentlichen Abänderungen erreicht werden kann.

<sup>15</sup>Wird statt (G1) nur (G1') (s. Fußnote 10, S. 34) gefordert, dann ist es in diesem Fall sogar möglich, eine Funktion  $M$  anzugeben, die zwar (G), aber nicht (AMQ3) erfüllt. Die gegenteilige Behauptung von STEGMÜLLER (a.a.O. S. 56) beruht auf einem Zirkelschluß.

### 3.4 Erweiterung von Axiomensystem und Metrisierungsverfahren (G)

Die Richtung der Erweiterung wird durch folgenden Sachverhalt nahegelegt:

Wenn ein Objekt  $a$  kommensurabel mit  $e$  ist, dann gibt es  $n_O, m_O \in \mathbb{N}$  mit

$$m_O a \ K \ n_O e \iff M(a) = \frac{n_O}{m_O}.$$

Diesen Wert findet man, indem man den Bruch  $\frac{n}{m}$  schrittweise vergrößert und immer wieder überprüft, ob  $ma \ F \ ne$  gilt.  $\frac{n_O}{m_O}$  ergibt sich als der größte solcher Brüche. Genauer:

$$a \text{ kommensurabel mit } e \implies M(a) = \max \left\{ \frac{n}{m} \mid ma \ F \ ne \right\} \quad (3.4.1)$$

Deshalb liegt es nahe, beliebigen Objekten  $a$  folgendermaßen eine Zahl zuzuordnen:

$$\bar{M}(a) = \sup \left\{ \frac{n}{m} \mid ma \ F \ ne \right\} \quad (G^*)$$

Wegen (3.4.1) führt (G\*) für alle mit  $e$  kommensurablen Objekte zu demselben Ergebnis wie (G). Allen anderen Objekten jedoch, für die aufgrund von (G) kein Meßwert festgestellt werden kann, wird durch (G\*) eine irrationale Zahl zugeordnet, nämlich die kleinste obere Schranke der Zahlen  $\frac{n}{m}$ , für die  $me \ F \ ne$  gilt. Nun läßt sich zeigen, daß die so definierte Funktion  $\bar{M}$  unter der Voraussetzung von (Q) und (M) die Eigenschaften (AMQ 2), (AMQ 3) und (G) besitzt. Bei dem Beweis (siehe Anhang 1) fällt allerdings folgendes auf:

- Die Eigenschaft der Lösbarkeit (M5) wird an keiner Stelle des Beweises benutzt<sup>16</sup>. Diese Feststellung führt insofern zu einer Erleichterung der Größeneinführung, als die (M5) entsprechende Eigenschaft der Objekte in manchen Fällen (z.B. bei der Irreversibilität) empirisch schwierig zu begründen ist.
- Dafür muß aber eine weitere Eigenschaft von  $F$  gefordert werden, die sich aus den bisher genannten Bedingungen nicht folgern läßt: Bei jedem beliebigen Paar von Objekten muß es möglich sein, durch genügend große „Anhäufung“ von Duplikaten des einen Objektes ein Objekt herzustellen, bei dem das betrachtete Merkmal stärker ausgeprägt ist als bei dem anderen Objekt:

<sup>16</sup>Die gegenteilige Feststellung bei ROBERTS et al. 1968 ([69], S. 320 f) und KRANTZ et al. (a.a.O., S. 73) beruht auf einer nicht erschöpfenden Ausnutzung der Konnexität (Q2) von  $F$ .

$$\forall a, b \exists n \in \mathbb{N} \mid na F b \quad (\text{Archimedisches Axiom}) \quad (3.4.2)$$

Die Notwendigkeit dieser Bedingung für die Zuordnung von (endlichen) Zahlen ist offensichtlich. In den meisten Fällen erweist sich das Erfülltsein dieser Bedingung als evident. Beim Versuch, die Geschwindigkeit durch dieses Verfahren einzuführen, zeigt sich aber, daß das Licht (3.4.2) verletzt. Deshalb ist es nicht möglich, die Geschwindigkeit als extensive Größe zu definieren. Im Falle der Entropieeinführung wird sich (3.4.2) als eine der wesentlichen empirischen Grundlagen erweisen (s. (4.3.13)).

Damit ist es (mit den genannten Einschränkungen) gelungen, eine hinreichende Menge von Voraussetzungen anzugeben, unter denen es möglich ist, einen komparativen Begriff durch das Dreierschema (G) zu metrisieren. Der Einwand, daß die Größe i.a. durch (G\*) statt durch (G) definiert werden muß und insofern der Funktionswert nicht in allen Fällen konstruktiv, d.h. in endlich vielen Schritten, bestimmt werden kann, kann folgendermaßen relativiert werden: Zur Bestimmung des Größenwertes  $\bar{M}(a)$  müssen genau die in Abb. 3.2 skizzierten Untersuchungen durchgeführt werden – ohne allerdings sicher sein zu können, nach endlich vielen Schritten eine Koinzidenz zu finden. Aufgrund der endlichen Meßgenauigkeit tritt dieser Fall in der Praxis jedoch nicht ein.

Mit dem Nachweis der gewünschten Eigenschaften für die Funktion  $\bar{M}$  (Anhang 1) ist also folgendes Ergebnis erzielt worden:

Unter der Annahme des Abgeschlossenheit des Bereiches der betrachteten Objekte läßt sich das durch die Relation  $F$  gekennzeichnete Merkmal durch ein Verfahren metrisieren, das eine geringfügige Verallgemeinerung des auf dem Dreierschema (G) beruhenden Meßverfahrens darstellt, wenn für alle Objekte  $a, b, c$  die folgenden Bedingungen erfüllt sind:

$$(Q1) \quad a F b \wedge b F c \implies a F c$$

$$(Q2) \quad a F b \vee b F a$$

$$(M1) \quad a \circ b K b \circ a$$

$$(M2) \quad a \circ (b \circ c) K (a \circ b) \circ c$$

$$(M3) \quad a F b \iff a \circ c F b \circ c$$

$$(M4) \quad a \circ b F^* a$$

$$(A) \quad \exists n \in \mathbb{N} \mid na F b$$

Wenn die wesentlichen empirischen Grundlagen behandelt worden sind, kann also die „Definition“ einer neuen Größe durch das „Meßverfahren“ (G)<sup>17</sup> als der Problematik der Größeneinführung angemessen betrachtet werden.

---

<sup>17</sup>Wird statt (G1) lediglich die Gleichheit der Funktionswerte im Falle der Koinzidenz gefordert ((G1')), s. Fußnote 10, S. 34 und Fußnote 15, S. 37), muß zusätzlich (M5) gefordert werden, da aus  $K$  zunächst durch

$$a F b \stackrel{\text{Def.}}{\iff} (\exists c \mid a K b \circ c) \vee a K b$$

eine Folgerelation  $F$  definiert werden muß, die nur zusammenhängend ist, wenn (M5) gilt. Insofern scheint es ratsam, das in der Schule übliche Verfahren durch (G) zu ersetzen.

# Kapitel 4

## Die Entropie als extensive Grundgröße zur Beschreibung der Unumkehrbarkeit von Zustandsänderungen

In diesem Kapitel wird gezeigt, wie die Entropie als Grundgröße mit dem Dreierschema (G) (S. 35) eingeführt und damit das Verfahren ihrer Konstruktion an Vorgehensweisen angepaßt werden kann, die von anderen Größen her – z.B. der Masse und der elektrischen Stromstärke<sup>1</sup> (vgl. BACKHAUS et al. 1979 ([1])) – bekannt sind. Die empirischen Grundlagen des Entropiebegriffes werden dabei so formuliert, daß sie den in Kapitel 3 herausgearbeiteten Voraussetzungen des Metrisierungsverfahrens (G) entsprechen.

Die sich dabei offenbarenden charakteristischen Probleme lassen verständlich werden, warum die Entropie bisher nicht mit Hilfe von (G) eingeführt wird. Die Schwierigkeiten rühren daher, daß die Objekte und Relationen, an die man bei der Entropieeinführung zunächst denkt, nicht alle in Kapitel 3 herausgearbeiteten Voraussetzungen erfüllen. Die Lösung dieses Problems gelingt durch eine schrittweise Erweiterung des betrachteten Objektbereiches und der zugehörigen Relationen, durch die der Bereich, auf den das Verfahren angewendet werden kann, schließlich eine ausreichende Größe erhält. Aufgrund der Einschränkungen, daß

- einerseits die Konstruktion auf das Verfahren (G) beschränkt wird, die Notwendigkeit der Erweiterung durch (G\*) (S. 38) also nicht weiter herausgestellt wird, und
- andererseits das Problem der Stetigkeit und Differenzierbarkeit der Entropiefunktion nicht weiter thematisiert wird,

wird dabei nur elementare Mathematik benutzt. Diese Einschränkungen sind aber selbst dann zu rechtfertigen, wenn – was in der Anfängerausbildung sowohl in der Schule als auch

---

<sup>1</sup>Bei der Stromstärke ist eine gewisse Erweiterung von (G) und seiner Voraussetzungen erforderlich, da sie positive und negative Werte annehmen kann, also die Bedingung (M4) verletzt (s. Fußnote 22, S. 51).

in der Hochschule wohl selten der Fall ist – wissenschaftstheoretische Aspekte thematisiert werden sollen: Die Diskussion der Voraussetzungen von (G) bietet dazu genügend Ansatzpunkte.

Wegen der Beschränkung des Anspruchsniveaus wird auch der Zustandsbegriff nicht in größtmöglicher Allgemeinheit benutzt; der Blick auf alltägliche Phänomene wie Reibung, Wärmeleitung, chemische Reaktionen und Expansionsvorgänge soll nicht durch Probleme verstellt werden, die erst bei einer Erweiterung der Erfahrungen z.B. auf Oberflächeneffekte und Nichtgleichgewichtsphänomene eine Rolle spielen.

## 4.1 Grundbegriffe

Im Rahmen dieser Arbeit bezieht sich der Begriff des **Zustandes** immer auf *Gleichgewichtszustände von isolierten Systemen* bzw. von Systemen, die als isoliert betrachtet werden können.

- Systeme, denen Zustände zugeschrieben werden, sind insbesondere durch zeitlich unveränderliche Werte von Energie, Volumen und Masse und dadurch gekennzeichnet, daß die Summe der äußeren Kräfte Null ergibt.
- Befinden sich zwei Körper in thermischem Kontakt miteinander und herrscht thermisches Gleichgewicht zwischen ihnen, dann sind sie nicht im strengen Sinne isoliert voneinander. Sie können jedoch als isoliert betrachtet werden in dem Sinne, daß beide unverändert auch isoliert vorkommen können.
- Dem Zucker in einer wässrigen Lösung wird kein Zustand zugeschrieben (vgl. auch Fußnote 25, S. 23), ebenso einem einzelnen Körper innerhalb einer Ansammlung miteinander wechselwirkender, z.B. gravitierender, Körper.

Die Zustände werden charakterisiert durch die Werte einer genügend großen Zahl von Zustandsgrößen, wie z.B. Volumen, Energie, Stoffmenge, Druck und Temperatur.

Die **Entropie** ist eine Zustandsgröße, beschreibt also eine Eigenschaft von Systemen in bestimmten Zuständen. Bei ihrer Einführung liegt es deshalb – zumindest zunächst – nahe, die Aufmerksamkeit auf die Zustände von Systemen zu richten. Zustände werden mit kleinen lateinischen Buchstaben gekennzeichnet und – wenn nötig – durch einen Index für das betrachtete System und Angabe der zugehörigen Werte von Zustandsgrößen in Klammern näher charakterisiert. So bezeichnet z.B.

$$a_G(U_1, V_1, n_1)$$

den Zustand eines Gases  $G$  der Stoffmenge  $n_1$ , in dem es das Volumen  $V_1$  und die innere Energie  $U_1$  hat. Auf der Suche nach geeigneten Relationen liegt es nahe, die Eigenschaften näher zu betrachten, die die zu konstruierende Größe besitzen soll:

- Die Entropie ändert ihren Wert bei sogenannten **irreversiblen Prozessen**, bei Vorgängen also, die „von allein“ nur in einer Richtung ablaufen, in der entgegengesetzten aber nicht.
- Die Entropie ist **additiv** in folgendem Sinne: Setzt sich ein System aus Teilsystemen zusammen und befindet es sich in einem Zustand, in dem die Teilsysteme als isoliert betrachtet werden können, dann ist seine Entropie gleich der Summe der entsprechenden Werte für die Teilzustände. Deshalb läßt sich z.B. die Verdopplung eines durch Volumen  $V$ , Energie  $U$  und Stoffmenge  $n$  gekennzeichneten Zustandes  $a_G$  eines Gases  $G$  folgendermaßen schreiben<sup>2</sup>:

$$2a_G(U, V, n) = a_G(U, V, n) \circ a_G(V, U, n) = a_G(2U, 2V, 2n) \quad (4.1.1)$$

- Um schreiben zu können  $a_1 \rightarrow a_2$  („ $a_1$  geht über in  $a_2$ “), muß also entweder das System  $A$  während der Zustandsänderung isoliert bleiben, oder es dürfen sich, wenn das nicht der Fall ist, die Zustände der Umgebung vor und nach dem Prozeß nicht unterscheiden. Wenn also  $a_1 \rightarrow a_2$  gilt, dann haben die Zustände  $a_1$  und  $a_2$  insbesondere dieselbe Energie und dieselbe Stoffmenge<sup>3</sup>.
- Die Relation „ $\rightarrow$ “ ist nur eine *Beziehung zwischen Zuständen*, dient aber nicht der Kennzeichnung irgendwelcher „Prozeßrealisierungen“: Die Aussage  $a_1 \rightarrow a_2$  bedeutet die *Möglichkeit*, daß der Zustand  $a_1$  des Systems nach  $a_2$  übergehen *kann*, ohne daß die Umgebung eine bleibende Veränderung erfährt.
- Es entspricht der Konvention, dem Endzustand eines irreversiblen Prozesses die größere Entropie zuzuordnen. Um eine direkte Beziehung zu den Überlegungen von Kapitel 3 zu haben, muß man also folgendermaßen identifizieren:

$$a F b \stackrel{\text{Def.}}{\iff} b \rightarrow a$$

## 4.2 Probleme bei der Anwendung des Metrisierungsverfahrens (G)

Bei der Überprüfung der Bedingungen, die erfüllt sein müssen, damit durch (G) (S. 35) eine Größe eingeführt werden kann, stellt sich heraus, daß die Eigenschaften (Q1), (M1), (M2) und (M3) (s. S. 39) aufgrund der Definition der Relationen evident sind:

<sup>2</sup>Entsprechendes gilt für Flüssigkeiten und Festkörper nur dann, wenn Oberflächeneffekte vernachlässigt werden können.

<sup>3</sup>Die so eingeführte Relation ist damit enger gefaßt als der von CARATHÉODORY und BUCHDAHL benutzte Begriff der „adiabatischen Erreichbarkeit“ (vgl. Kap. 2.2 und 2.3).

$$a \rightarrow b \wedge b \rightarrow c \quad \Longrightarrow \quad a \rightarrow c \quad (4.2.1)$$

$$a \circ b \quad \leftrightarrow \quad b \circ a^4 \quad (4.2.2)$$

$$a \circ (b \circ c) \quad \leftrightarrow \quad (a \circ b) \circ c \quad (4.2.3)$$

$$a \circ c \rightarrow b \circ c \quad \Longleftrightarrow \quad a \rightarrow b \quad (4.2.4)$$

Die anderen Bedingungen gelten jedoch offensichtlich nicht<sup>5</sup>: So sind z.B. mit einem festen Zustand  $a_0$  eines bestimmten Systems höchstens die Zustände desselben Systems mit Hilfe von „ $\rightarrow$ “ vergleichbar<sup>6</sup>, deren Energie mit der von  $a_0$  übereinstimmt; höchstens für diese könnte also mit der Relation „ $\rightarrow$ “ ein (komparativer) Entropiebegriff eingeführt werden<sup>7</sup>.

Weiter als zu einem komparativen Begriff kann man auf der Menge der mit  $a_0$  vergleichbaren Zustände nicht kommen, da diese sicher nicht gegenüber der Vereinigung „ $\circ$ “ von Zuständen abgeschlossen ist: Wenn nämlich  $a_0 \rightarrow b$  erfüllt ist, dann gilt offensichtlich weder  $a_0 \rightarrow 2b$  noch  $2b \rightarrow a_0$ , da u.a. die Energie von  $2b$  doppelt so groß wie die von  $b$  ist.

Die bisher benutzten Begriffe müssen also so abgeändert werden, daß die Menge vergleichbarer Objekte groß genug wird, um das Verfahren (G) anwenden zu können.

### 4.3 Erste Erweiterung des Begriffssystems

Die Entropiewerte der Zustände eines Systems sind nur bis auf eine additive Konstante bestimmt. Physikalische Bedeutung besitzen also nur die bei Zustandsänderungen auftretenden *Entropiedifferenzen*. Deshalb wird zunächst eine Größe eingeführt, durch die ein Merkmal von Zustandsänderungen metrisiert wird. Damit werden diese zu den betrachteten Objekten.

Die beiden bisherigen Relationen lassen sich auf Zustandsänderungen übertragen.

---

<sup>4</sup> $a \leftrightarrow b$  steht für  $a \rightarrow b \wedge b \rightarrow a$ .

<sup>5</sup>Statt der Konnexität und des Archimedischen Axioms könnte die Gültigkeit der früher angegebenen schwächeren Bedingungen (2.4.4) und (2.4.5) angenommen werden. Auf ihre Formulierung wird hier verzichtet, da sie z.T. ((2.4.5)) physikalisch schwierig zu interpretieren sind und ohnehin nicht ausreichen, die Metrisierung der durch „ $\rightarrow$ “ beschriebenen Eigenschaft der Zustände nach Kap. 3 sicherzustellen (vgl. Fußnote 17, S. 50).

<sup>6</sup>Ein Objekt  $a$  heißt aufgrund einer Relation  $F$  mit einem Objekt  $b$  vergleichbar, wenn gilt:  $a F b \vee b F a$ .

<sup>7</sup>Die Situation ist hier also noch unbefriedigender als die entsprechende bei BUCHDAHL (s. S. 13 f): Dort konnten wenigstens alle Zustände eines Systems miteinander verglichen werden.

### 4.3.1 Definition und Arten von Prozessen

Ein (formaler) Prozeß<sup>8</sup> oder eine **Zustandsänderung** ist ein geordnetes Paar von Zuständen  $(a, b)$ , wobei  $a$  den Anfangs- und  $b$  den Endzustand des Prozesses bezeichnet.

Genauer wird auf der Menge der Prozesse die Klasseneinteilung bezüglich folgender Äquivalenzrelation  $K$  betrachtet:

$$(a, b) K (a', b') \stackrel{Def.}{\iff} a \circ b' \leftrightarrow b \circ a' \quad (4.3.1)$$

Die Äquivalenzklassen – im folgenden auch als Prozesse bezeichnet – werden durch kleine griechische Buchstaben bzw. durch in eckige Klammern gesetzte Paare lateinischer Buchstaben gekennzeichnet.

Für Prozesse  $\alpha = [a_1, a_2]$  und  $\beta = [b_1, b_2]$  gilt also:

$$\alpha = \beta \iff a_1 \circ b_2 \leftrightarrow a_2 \circ b_1 \quad (4.3.2)$$

Insbesondere werden also Prozesse nicht unterschieden, deren Anfangs- und Endzustände sich jeweils um denselben „Summanden“ unterscheiden:

$$[a \circ c, b \circ c] = [a, b]$$

Prozesse werden also nur als verschieden angesehen, wenn sie in „relevanten“ Eigenschaften differieren, so z.B. zwei Prozesse „Dissipation von Energie“ nur dann, wenn sie entweder mit verschiedenem Energieumsatz verbunden sind oder bei unterschiedlichen Temperaturen ablaufen. Allgemein werden alle Prozesse mit gleicher Entropieänderung identifiziert (s. (4.3.5)).

Prozesse werden nach ihrem Verhalten gegenüber der Relation „ $\rightarrow$ “ unterschieden<sup>9</sup>:

Ein Prozeß $[a, b]$ heißt		
<b>natürlich,</b>	wenn $a \rightarrow b$ ,	
<b>reversibel,</b>	wenn $a \leftrightarrow b$ ,	
<b>irreversibel,</b>	wenn $a \rightarrow b \wedge b \not\rightarrow a$ , und	
<b>möglich,</b>	wenn $a \rightarrow b \vee b \rightarrow a$ .	(4.3.3)

<sup>8</sup>Die verwendeten Begriffe entsprechen im wesentlichen denen von GILES. Allerdings wird hier auf eine dritte Relation („Gleichheit von Zuständen“) verzichtet und die Äquivalenz von Prozessen etwas anders definiert, um die engen Beziehungen zu den Überlegungen von Kapitel 3 hervorzuheben (vgl. ROBERTS et al. 1968 ([69])).

<sup>9</sup>Daß diese Begriffe wohldefiniert sind, äquivalente Prozesse also vom gleichen Typ sind, ist eine Folge der Eigenschaften (4.2.1) - (4.2.4) von „ $\rightarrow$ “. Um der mathematischen Struktur kein zu großes Gewicht zukommen zu lassen, werden solche leicht zu beweisenden Anmerkungen im folgenden weggelassen.

### 4.3.2 Vereinigung von Prozessen

Die Vereinigung von Zuständen induziert eine Verknüpfung auf der Menge der Prozesse, nämlich die komponentenweise Vereinigung:

$$\alpha \oplus \beta = [a_1, a_2] \oplus [b_1, b_2] := [a_1 \circ b_1, a_2 \circ b_2] \quad (4.3.4)$$

Durchlaufen also in einem zusammengesetzten System die beiden Teilsysteme die Prozesse  $\alpha$  und  $\beta$ , dann durchläuft das Gesamtsystem den Prozeß  $\alpha \oplus \beta$ . Die Verknüpfung wird allerdings nicht nur für natürliche Prozesse, sondern formal für alle Arten von Prozessen definiert.

Ist z.B.  $\alpha$  die Expansion einer bestimmten Gasmenge vom Volumen  $V$  auf das Volumen  $V + \Delta V$ ,

$$\alpha = [a_G(V, n), a_G(V + \Delta V, n)],$$

dann besteht das zweifache Ablaufen des Prozesses  $\alpha$  darin, daß eine doppelt so große Gasmenge ihr doppelt so großes Anfangsvolumen um  $2\Delta V$  vergrößert:

$$\begin{aligned} 2\alpha &= [a_G(V, n) \circ a_G(V, n), a_G(V + \Delta V, n) \circ a_G(V + \Delta V, n)] \\ &= [a_G(2V, 2n), a_G(2V + 2\Delta V, 2n)] \end{aligned}$$

### 4.3.3 Zurückspulen von Prozessen

Dem Ansatz von GILES ([41]) liegt folgende zugrunde<sup>10</sup>: Die Entropie wächst bei irreversiblen Prozessen. Sollen unterschiedliche Entropiedifferenzen als Maß für die unterschiedliche Ausprägung des Merkmals „Irreversibilität“ interpretiert werden, dann kann man folgendermaßen argumentieren<sup>11</sup>:

*Von zwei spontanen Prozessen wird derjenige als stärker irreversibel betrachtet, der die Unumkehrbarkeit des anderen „aufheben“, ihn „zurückspulen“ kann, mit dessen Hilfe es also möglich ist, den anderen entgegen der natürlichen Richtung ablaufen zu lassen.*

<sup>10</sup>Die Idee ist schon alt. Sie klingt z.B. bereits in Äußerungen BOLTZMANNs ([15]) an. Schon 1933 versuchte TOOREN ([89]), diese Idee durch Analogie zu Tauschhandlungen für den Unterricht fruchtbar zu machen.

<sup>11</sup>Wenn das Merkmal durch eine additive Funktion wiedergegeben werden soll, deren Werte sich als Differenz der Werte einer Zustandsfunktion ergeben, muß man sogar so argumentieren.

Diese Idee läßt sich unter Verwendung der eingeführten Begriffe leicht präzisieren: Ein Prozeß  $\alpha$  heißt mindestens so irreversibel wie ein Prozeß  $\beta$ , wenn  $\alpha$  zusammen mit der Umkehrung von  $\beta$  einen natürlichen Prozeß ergibt ( $\alpha \succ \beta$ )<sup>12</sup>:

$$\boxed{[a_1, a_2] \succ [b_1, b_2] \stackrel{\text{Def.}}{\iff} a_1 \circ b_2 \rightarrow a_2 \circ b_1} \quad (4.3.5)$$

Es wird sich zeigen, daß mit dieser Idee eine wesentliche Erweiterung gelingt: Allein aufgrund von „ $\rightarrow$ “ konnten nur die untereinander vergleichbaren<sup>13</sup> Zustände von Systemen in einer Quasireihe angeordnet werden. Mit (4.3.5) gelingt dagegen unter Hinzunahme der Additivitätsforderung (s. (4.3.6)) die Definition eines „Abstandes“ für alle vergleichbaren Zustandspaare<sup>14</sup>. Dieser Abstand ist ein Maß für die „Schwierigkeit“, eine irreversible Zustandsänderung wieder rückgängig zu machen.

Wegen der Bedeutung dieses Schrittes wird die Begriffsbildung zunächst an zwei Beispielen erläutert:

1. Ein Schwungrad komme durch einen mitrotierenden Propeller aufgrund der Reibung in Luft zur Ruhe ( $\alpha$ ). Eine Tasse heißen Wassers kühle sich aufgrund von Wärmeleitung auf Umgebungstemperatur ab ( $\beta$ ). Beide Prozesse sind offensichtlich irreversibel; bei beiden wird die Energie in der Umgebungsluft dissipiert. Wenn beide Prozesse mit demselben Energieumsatz verbunden sind, kann der erste den zweiten zurückspulen, indem der Propeller, statt die Energie an die Umgebungsluft abzugeben, durch Rühren das abgekühlte Wasser über Umgebungstemperatur erwärmt ( $\gamma$ ). Formal sieht diese Argumentation folgendermaßen aus (mit  $W = Q$ )<sup>15</sup>:

$$\begin{aligned} \alpha &= [m(W_m) \circ u(U_u, \vartheta_u), m'(W_m - W) \circ u'(U_u + W, \vartheta_u)] \\ \beta &= [w(U_w, \vartheta_u + \Delta\vartheta) \circ u(U_u, \vartheta_u), w'(U_w - Q, \vartheta_u) \circ u'(U_u + Q, \vartheta_u)] \\ \gamma &= [m_m(W_m) \circ w'(U_w - W, \vartheta_u), m'(W_m - W) \circ w(U_w, \vartheta_u + \Delta\vartheta)] \end{aligned}$$

<sup>12</sup>Die die Klasseneinteilung auf der Menge der Prozesse definierende Äquivalenzrelation  $K$  (4.3.1) bildet gerade den symmetrischen Teil dieser Relation.

<sup>13</sup>siehe Fußnote 6, S. 44

<sup>14</sup>siehe Kapitel 4.3.5.

<sup>15</sup>Die Energie mechanischer Systeme wird immer mit  $W_m$  bezeichnet. Die Übertragungsgrößen Wärme und Arbeit werden wie üblich mit  $Q$  und  $W$  bezeichnet – allerdings mit einer von Kapitel 2 (Fußnote 1, S. 8) abweichenden Vorzeichenkonvention:  $W$  und  $Q$  bedeuten immer positive Größen, so daß das Vorzeichen deutlich macht, ob die Wechselwirkung zu einer Energieerhöhung oder -erniedrigung des Systems führt. Diese Abänderung ist zweckmäßig, da sich die folgenden Aussagen häufig auf mehrere Systeme gleichzeitig beziehen.

Dabei beziehen sich die mit  $m(u, w)$  bezeichneten Zustände bzw. indizierten Größen ( $U = \text{Energie}$ ,  $\vartheta = \text{Temperatur}$ ) auf das mechanische System (die Umgebungsluft, das Wasser). Der Umstand, daß  $\gamma$  ein natürlicher Prozeß ist, bedeutet nun:

$$\begin{aligned} m \circ w' &\rightarrow m' \circ w \\ \iff (m \circ u) \circ (w' \circ u') &\rightarrow (m' \circ u') \circ (w \circ u) \\ \iff \alpha &\succ \beta \end{aligned}$$

Verallgemeinerung der Argumentation ergibt:

*Jeder Vorgang, bei dem Arbeitsverrichtung aufgrund von Reibung zur Temperaturerhöhung eines Systems führt, kann aufgefaßt werden als das Zurückspulen eines Wärmeleitungsvorganges durch einen isothermen Reibungsprozeß<sup>16</sup>.*

2. Wenn  $\alpha = [a_1, a_2]$  ein beliebiger natürlicher Prozeß ist, dann gilt:

$$\begin{aligned} a_1 &\rightarrow a_2 \\ \iff a_1 \circ (a_1 \circ a_2) &\rightarrow a_2 \circ (a_1 \circ a_2) \\ \iff (a_1 \circ a_1) \circ a_2 &\rightarrow (a_2 \circ a_2) \circ a_1 \\ \iff 2\alpha &\succ \alpha \end{aligned}$$

Bei natürlichen Prozessen  $\alpha$  ist also die mehrmalige „Wiederholung“ mindestens ebenso irreversibel wie der Prozeß selbst. Ohne diese Eigenschaft könnte keine additive Irreversibilitätsfunktion konstruiert werden (siehe auch S. 51).

Die Beispiele machen folgendes deutlich: *Das Rückspulkonzept erfordert häufig eine ungewohnte Sicht auf bekannte Vorgänge:*

- Die Temperaturerhöhung durch Reibung kann *betrachtet* werden, als wäre die Energie an die Umgebungsluft abgegeben worden, ohne eine Temperaturerhöhung hervorzurufen, und als hätte sie dadurch denselben Energiebetrag veranlaßt, von der Umgebung in die Tasse mit Wasser überzugehen und dadurch dessen Erwärmung zu bewirken.
- Das Ablaufen eines irreversiblen Prozesses kann man *auffassen* als das Zurückspulen dieses Prozesses durch das zweimalige Ablaufen desselben Prozesses.

<sup>16</sup>Unter „Reibungsprozeß“ wird im folgenden immer ein Vorgang verstanden, bei dem die Verrichtung von Arbeit die innere Energie eines Systems erhöht wird, ohne daß sich sein Volumen ändert.

- In ganz entsprechender Weise kann das unvollständige Ablaufen eines Prozesses als Rückspulvorgang *gedeutet* werden, z.B. das Fallen von Regenwasser auf einen Berg als das Zurückspulen des Vorganges „Wasser fließt einen Berg hinunter“ durch den Vorgang „Regenwasser fällt ins Meer“.

Diese Betrachtungsweise kann anhand der Beispiele in Kapitel 5 – insbesondere Kapitel 5.1 – geübt werden.

Es soll nun untersucht werden, ob die durch (4.3.5) definierte Relation „ $\succ$ “ zusammen mit der Addition „ $\oplus$ “ von Prozessen (s. (4.3.4)) die in Kapitel 3 herausgearbeiteten Voraussetzungen erfüllt. Wenn das der Fall ist, läßt sich die durch das Rückspulkonzept beschriebene Eigenschaft der Unumkehrbarkeit von Zustandsänderungen durch das Dreierschema (G) metrisieren, also mit Hilfe von

$$\begin{array}{ll}
 1) & I(\alpha) \geq I(\beta) \iff \alpha \succ \beta \\
 2) & I(\alpha \oplus \beta) = I(\alpha) + I(\beta) \\
 3) & I(\alpha_0) = 1 \text{ Einheit}
 \end{array} \tag{4.3.6}$$

eine extensive Größe, die **Irreversibilität von Prozessen**, konstruieren.

Wenn die Voraussetzungen erfüllt sind, dann ist  $I$  tatsächlich eine Funktion auf der Menge der Prozesse, d.h. ihr jeweiliger Wert ist nur abhängig von Anfangs- und Endzustand des Prozesses und nicht von irgendeiner Art von „Realisierung“: Zur Bestimmung des Funktionswertes muß nämlich immer wieder entschieden werden, ob ein Prozeß natürlich ist oder nicht (vgl. Abb. 3.2, S. 35). Es wurde aber bereits betont, daß diese Entscheidung nur von den Anfangs- und Endzuständen abhängt (s. S. 43). Gleiches gilt damit für  $I$ .

#### 4.3.4 Überprüfung der Voraussetzungen

Aufgrund der Definition des Rückspulprozesses ist es wieder evident, daß die Bedingungen (Q1), (M1), (M2) und (M3) (s. S. 39) erfüllt sind:

$$\alpha \succ \beta \wedge \beta \succ \gamma \implies \alpha \succ \gamma \tag{4.3.7}$$

$$\alpha \oplus \beta = \beta \oplus \alpha \tag{4.3.8}$$

$$\alpha \oplus (\beta \oplus \gamma) = (\alpha \oplus \beta) \oplus \gamma \tag{4.3.9}$$

$$\alpha \oplus \gamma \succ \beta \oplus \gamma \iff \alpha \succ \beta \tag{4.3.10}$$

Der eigentliche Erfolg der Erweiterung des Begriffssystems liegt darin, daß die Konnexität (Q2) nun für eine große Klasse von Prozessen der Erfahrung entspricht: Für natürliche Prozesse  $\alpha$  und  $\beta$  gilt:

$$\alpha \succ \beta \vee \beta \succ \alpha \quad (4.3.11)$$

Von zwei natürlichen Prozessen kann mindestens einer den anderen zurückspulen.<sup>17</sup>

Aufgrund dieser Eigenschaft ist es nun möglich, nicht nur die natürlichen Prozesse eines bestimmten Systems, sondern sogar die natürlichen Prozesse verschiedener Systeme miteinander zu vergleichen<sup>18</sup>.

Allerdings stellt (4.3.11) eine idealisierende Zusammenfassung zahlreicher Erfahrungen dar und ist deshalb nicht leicht zu begründen.

Genauer stellt dieser Satz – wie alle physikalischen Gesetze – eine empirische Hypothese dar, die durch eine Vielzahl von experimentellen Erfahrungen gestützt wird. Er gilt auch nicht in der formulierten Allgemeinheit: So gilt er nicht für Systeme, die irgendeine Art von Hysterese zeigen (GILES, a.a.O. S. 126 ff). Solche Systeme werden im folgenden ausgeschlossen, die Betrachtungen also beschränkt auf die mit dem vorgegebenen Prozeß  $\alpha_0$  vergleichbaren Prozesse.

Die Vergleichbarkeit beliebiger natürlicher Prozesse wird in Kapitel 5 anhand zahlreicher Beispiele plausibel gemacht. Vorerst kann vielleicht folgendermaßen etwas unscharf argumentiert werden: Die Erfahrung zeigt, daß mit jedem irreversiblen Vorgang mechanische Energie erzeugt – genauer: ein Dissipationsprozeß zurückgespult – werden kann. Andererseits kann mit mechanischer Energie – genauer: mit einem Dissipationsprozeß – jeder irreversible Prozeß zurückgespult werden. Von zwei beliebigen irreversiblen Prozessen kann also derjenige – über einen dazwischen geschalteten Dissipationsvorgang – den anderen zurückspulen, mit dessen Hilfe „mehr Energie erzeugt“ werden kann<sup>19</sup>.

Damit die Bedingung der Positivität (M4) (s. S. 39) erfüllt ist, ist es zunächst notwendig, sich auf die irreversiblen Prozesse zu beschränken<sup>20</sup>.

$$\beta \text{ irreversibel} \iff \alpha \oplus \beta \succ \alpha \wedge \alpha \not\succeq \alpha \oplus \beta \quad (4.3.12)$$

<sup>17</sup>Diese Eigenschaft folgt aus der von GILES angegebenen eingeschränkten Konnexitätseigenschaft (2.4.4) von Zuständen. Aufgrund der auf der Hand liegenden physikalischen Bedeutung wird es hier jedoch vorgezogen, diese Eigenschaft von Prozessen als primäre Erfahrung zu formulieren.

<sup>18</sup>Die Menge aller natürlichen Prozesse (aller Systeme) kann unter den früher (S. 36 f) gemachten Einschränkungen als abgeschlossen angesehen werden.

<sup>19</sup>Hier deutet sich zum ersten Mal an, daß die Irreversibilität ähnlich wie die Entropie bei BUCHDAHL (s. S. 24 f) mit Hilfe des Energiebegriffs metrisiert werden könnte.

<sup>20</sup>Streng genommen ist die gleichzeitige Beschränkung auf (4.3.6) – also auf (G) – und auf die irreversiblen Prozesse widersprüchlich: Zur Bestimmung von  $I(\alpha)$  muß nämlich  $\alpha$  mit Hilfe des Vergleichsprozesses reversibel gemacht werden. Wenig später wird  $I$  jedoch auf die reversiblen Prozesse erweitert (S. 52).

Zur Erfüllung von (M4) ist also die Existenz von irreversiblen Prozessen erforderlich<sup>21</sup>. Die Existenz nur eines solchen Prozesses garantiert dann allerdings bereits das Vorhandensein von mindestens abzählbar vielen Äquivalenzklassen (vgl. S. 48).

Die Beschränkung auf die irreversiblen Prozesse hat darüber hinaus zur Folge, daß das Archimedische Axiom (A) (s. S. 39), das für reversible Prozesse nicht gilt, als empirische Hypothese akzeptiert werden kann:

$$\alpha \text{ irreversibel} \implies \exists n \in \mathbb{N} \mid n\alpha \succ \beta \quad (4.3.13)$$

Jeder irreversible Prozeß kann durch genügend häufiges Ablaufen jeden anderen Prozeß zurückspulen.

Beispiele für den Umstand, daß es auf diese Weise möglich ist, mit einem Prozeß auch stärker irreversible Prozesse zurückzuspulen, werden in Kapitel 5 (S. 69 und 78) gegeben.

Die Argumentation zur allgemeinen Begründung dieser Aussage entspricht der von S. 50:  $\alpha$  muß so häufig ablaufen, bis mit seiner Hilfe genügend viel mechanische Energie „erzeugt“ worden ist, um damit  $\beta$  zurückspulen zu können.

Damit sind die Voraussetzungen für die Konstruktion einer Irreversibilitätsfunktion auf der Menge der irreversiblen Prozesse erfüllt. Die Einschränkung kann auch leicht fallen gelassen werden: Die natürlichen Prozesse bilden zusammen mit ihren Umkehrungen aufgrund von (4.3.11) eine Gruppe bezüglich „ $\oplus$ “ (mit  $\ominus[a, b] := [b, a]$ ). Erweiterung der Additivitätsforderung auf die Menge der möglichen Prozesse bedeutet also<sup>22</sup>:

- 1)  $I(\alpha_r) = 0$  für alle reversiblen Prozesse und
- 2)  $I(\ominus\alpha_n) = -I(\alpha_n)$  für alle Umkehrungen natürlicher Prozesse

Damit ist es gelungen, die Größe „Irreversibilität“ für alle möglichen Prozesse zu konstruieren. Die entscheidenden empirischen Grundlagen dafür bilden die Aussagen (4.3.11), (4.3.12) und (4.3.13).

Zum quantitativen Vergleich der Irreversibilitäten zweier Prozesse  $\alpha$  und  $\beta$  müssen dabei Zahlen  $m$  und  $n$  gefunden werden, für die gilt

$$m\alpha \prec \succ n\beta \iff m\alpha \ominus n\beta \text{ ist reversibel.}$$

<sup>21</sup>vgl. das Existenzaxiom in Kapitel 2 (S. 26)!

<sup>22</sup>Im Falle der elektrischen Stromstärke ist dieses Problem ähnlich einfach zu lösen: Zu jedem Strom gibt es einen zweiten so, daß sich die beiden „zu Null“ addieren. Diese Aussage muß allerdings als zusätzliche Bedingung genannt werden. Im allgemeinen Fall kann ähnlich argumentiert werden.

Die Irreversibilitätsmessung besteht also darin, einen irreversiblen Prozeß durch einen anderen reversibel zu machen. Gleiches gilt ja auch bei der klassischen Entropiemessung.

**Beispiel:** Isotherme (isenergetische) Expansion eines idealen Gases. Der Prozeß ist irreversibel, weil er allein ablaufen kann (freie Expansion) und nicht allein zurückläuft.

$$a_G(U, V, \vartheta) \rightarrow a'_G(U, V + \Delta V, \vartheta)$$

Bei gleichzeitigem Entzug von Wärme aus der Umgebung und Übertragung von Energie auf ein mechanisches System (d.h. zusammen mit der Rückspulung eines Dissipationsprozesses) kann der Gesamtprozeß reversibel sein:

$$a_G(U, V, \vartheta) \circ u(U_u, \vartheta) \circ m(W_m) \leftrightarrow a_G(U, V + \Delta V, \vartheta) \circ u'(U_u - W, \vartheta) \circ m'(W_m + W)$$

### 4.3.5 Vorläufige Entropiedefinition

Die physikalische Größe „Irreversibilität“ wurde so eingeführt, daß ihre Werte, die nur von Anfangs- und Endzustand der Prozesse abhängen, für irreversible Prozesse immer positiv sind, wenn in (4.3.6) als Bezugsprozeß  $\alpha_0$  ein irreversibler Prozeß ausgewählt wird. Wegen

$$[b, c] = [a \circ b, a \circ c] = [a, c] \oplus [b, a]$$

gilt

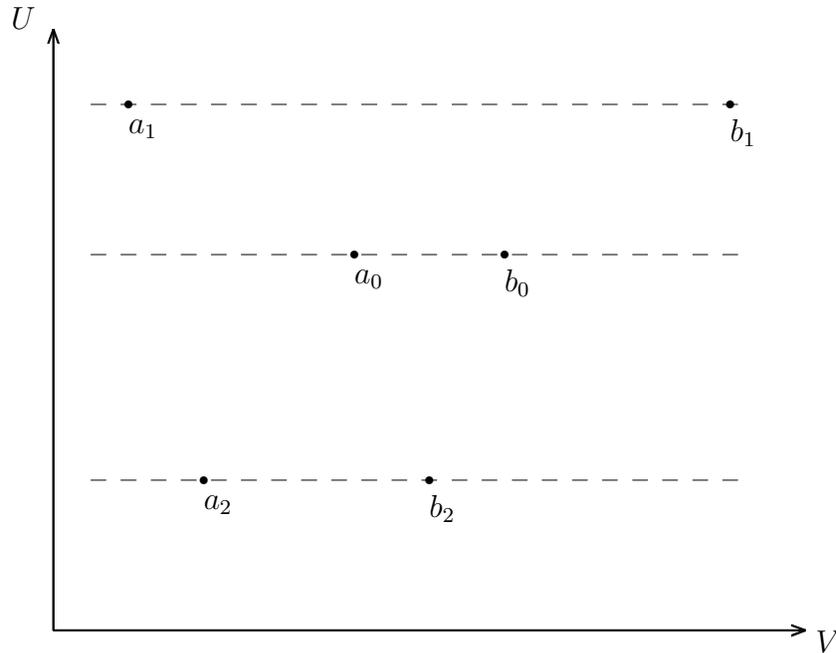
$$I([b, c]) = I([a, c]) - I([a, b]). \quad (4.3.14)$$

Die Werte der Irreversibilität können also dargestellt werden als Differenz der Werte einer Zustandsfunktion  $S$ , die bei irreversiblen Prozessen anwächst:

**Definition:**

$$\begin{array}{l} 1) \quad S(b) = S(a) + I([a, b]) \\ 2) \quad S(a_0) = 0 \quad (\alpha_0 = [a_0, b_0]) \end{array} \quad (4.3.15)$$

Bei genauer Betrachtung der Situation im  $(U, V)$ -Zustandsraum eines Systems (siehe Abbildung 4.1) zeigt sich aber, daß durch (4.3.15) noch nicht allen Zuständen Werte zugeordnet werden:



**Abbildung 4.1:** Zur Vergleichbarkeit von Prozessen und Zuständen durch  $I$  und  $S$   
(Erläuterungen im Text)

Durch  $I$  können nur natürlichen – d.h. insbesondere isenergetischen – Prozessen Zahlenwerte zugeordnet werden, also z.B.  $[a_1, b_1]$  und  $[a_2, b_2]$ . Durch  $S$  können aufgrund von (4.3.15, 1) also nur Zustände miteinander verglichen werden, die auf derselben Geraden  $U = \text{const.}$  liegen. Auf jeder solchen Geraden wird also durch (4.3.15, 1) eine Entropieskala (eine Differenzskala!) erzeugt. Einen Bezugspunkt gibt es jedoch nur auf der Geraden durch  $a_0$  und  $b_0$ . Deshalb ist es nicht möglich, Zuständen auf anderen Geraden konstanter Energie desselben Systems oder Zuständen anderer Systeme Zahlenwerte zuzuordnen.

Der erste Schritt zur Lösung dieses Problems besteht in der Erweiterung des Meßverfahrens auf *adiabatische Prozesse*, die mit Energieänderung verbunden sein können. Bis zu diesem Punkt der Entwicklung des Entropiebegriffs wurde keinerlei Gebrauch vom Begriff der Adiabase gemacht.

## 4.4 Zweite Erweiterung des Begriffssystems

Solange das Ziel lediglich die Beschreibung einer bestimmten Eigenschaft von Prozessen ist, ist es keine wesentliche Einschränkung, daß nur die Irreversibilitäten möglicher Prozesse miteinander verglichen werden können: Schließlich sind alle ablaufenden Prozesse natürlich, wenn man nur das betrachtete System groß genug wählt. Interessiert man sich aber – und obige vorläufige Definition deutet das bereits an – für die Eigenschaften von Systemen, also für Zustandsgrößen und ihre Änderungen, dann ist die Situation noch unbefriedigend.

Für die Konzentration auf die Zustandsänderungen der an einem natürlichen Prozeß beteiligten Systeme spricht ein ökonomischer Gesichtspunkt: Interessiert man sich nämlich z.B. für die Irreversibilitäten der folgendermaßen darstellbaren Prozesse zweier Systeme  $A$  und  $B$ :

$$(a_i \circ b_j, a'_i \circ b'_j), \quad i, j = 1, 2, \dots, n,$$

(Beispiel: Austausch einer festen Wärmemenge bei verschiedenen Anfangstemperaturen), dann sind dazu  $n^2$  Messungen erforderlich. Gelänge es jedoch, den Zustandsänderungen der beteiligten Systeme so Irreversibilitäten zuzuordnen, daß sich die des Gesamtprozesses additiv aus ihnen zusammensetzt, dann würde die Zahl der notwendigen Messungen auf  $n + n$  reduziert. Bisher ist aber die Zerlegung

$$I([a \circ b, a' \circ b']) = I([a, a']) + I([b, b'])$$

i.a. nicht möglich, da die beteiligten Systeme keine möglichen Prozesse durchlaufen, z.B. ihre Energie ändern.

Das Ziel ist deshalb zunächst die Erweiterung des Irreversibilitätsmaßes auf mit Energieänderung verbundene Prozesse. Eine solche Erweiterung kann natürlich nicht willkürlich vorgenommen werden. So müssen z.B. den beiden Teilprozessen eines reversiblen Prozesses Irreversibilitäten entgegengesetzten Vorzeichens zugeordnet werden. Auf der anderen Seite muß aber damit gerechnet werden, daß die Erweiterung nicht eindeutig ist, daß also an gewissen Stellen *Festsetzungen* getroffen werden müssen.

Im Rahmen der mathematischen Theorie ist es möglich, ganz formal zu argumentieren: Wenn es in der Menge aller Prozesse eine gegenüber der Vereinigung abgeschlossene Teilmenge  $M$  gibt, für deren Elemente

$$\alpha_m \succ \beta_m \quad \implies \quad \beta_m \succ \alpha_m$$

gilt, dann ist es widerspruchsfrei möglich, für alle Elemente von  $M$  festzusetzen:

$$I(\alpha_m) = 0.$$

Ziel des folgenden Abschnittes ist es, diese Wahl für die Zustandsänderungen mechanischer Systeme mit heuristischen Argumenten zu begründen.

#### 4.4.1 Mechanische Prozesse

Die Erfahrung zeigt, daß im Rahmen der Mechanik alle Vorgänge umkehrbar sind, daß also alle Vorgänge, die von allein in einer Richtung ablaufen, dies auch in umgekehrter Richtung tun. Mit den in dieser Arbeit benutzten Begriffen läßt sich diese Erfahrung folgendermaßen formulieren:

Jede Zustandsänderung eines mechanischen Systems, die möglich ist, ist auch reversibel.	(4.4.1)
---	---------

Diese Aussage kann nun umgekehrt herangezogen werden, um zu erläutern, was unter einem **mechanischen System** verstanden werden soll.

Der so eingeführte Begriff des mechanischen Systems stellt eine Idealisierung dar. In der Praxis können Systeme als mechanisch angesehen werden, wenn die durch sie (z.B. durch Reibung) verursachten Irreversibilitäten im Rahmen der angestrebten Genauigkeit vernachlässigt werden können<sup>23</sup>. Als Veranschaulichung kann ein System reibungsfreier Schwung- und Zahnräder dienen.

Ob ein System als mechanisch angesehen werden kann, hängt von den betrachteten Zustandsänderungen ab: Einerseits bilden Schwungräder kein mechanisches System, wenn sie Wärme mit ihrer Umgebung austauschen; andererseits können selbst Gase als mechanische Systeme angesehen werden, solange nur ihre quasistatischen adiabatischen Zustandsänderungen betrachtet werden.

Die Untersuchung mechanischer Systeme führt zu folgendem Ergebnis: Jede nicht mit Energieänderung verbundene Zustandsänderung ist möglich – und damit auch reversibel. Für die Teilprozesse folgt daraus: Jeder mit Energieänderung verbundene mechanische Prozeß kann durch jeden anderen mit derselben Energieänderung verbundenen mechanischen Prozeß zurückgespult werden. Das heißt aber:

Die Irreversibilität mechanischer Prozesse hängt nur von der mit ihnen verbundenen Energieänderung ab.
--

Da sowohl die Irreversibilität als auch die Energieänderung additiv bezüglich der Vereinigung von Prozessen sind, ergibt sich daraus sofort die folgende schärfere Aussage:

Die Irreversibilität mechanischer Prozesse ist proportional zu der mit ihnen verbundenen Energieänderung.	(4.4.2)
---	---------

Eine Aussage über die Proportionalitätskonstante läßt sich allerdings empirisch nicht gewinnen: Sie muß festgelegt werden.

Das Ergebnis dieser Überlegungen läßt sich folgendermaßen zusammenfassen: Wenn das bisher nur für mögliche Prozesse definierte Irreversibilitätsmaß auf mit Energieänderung verbundene Vorgänge erweitert werden soll, dann muß die Erweiterung so vorge-

---

<sup>23</sup>In Anlehnung an CARATHÉODORY kann man ein mechanisches System dadurch charakterisieren, daß es – im Gegensatz zu einem einfachen System, dessen Koordinaten so gewählt werden können, daß genau eine davon eine Nichtdeformationskoordinate besitzt – nur Deformationskoordinaten besitzt, sein Zustand also allein durch Größen geometrischer Art bestimmt ist.

nommen werden, daß die Irreversibilität mechanischer Prozesse proportional zu der Energieänderung ist, die mit ihnen einhergeht. Die Proportionalitätskonstante kann jedoch willkürlich festgelegt werden.

#### 4.4.2 Verallgemeinerung der Irreversibilitätsmessung auf adiabatische Prozesse

Das Ergebnis des vorangegangenen Abschnitts ermöglicht nun die folgende Festsetzung:

Für alle mechanischen Prozesse  $m$  gilt:

$$I(\mu) = 0.$$

(4.4.3)

Im Rahmen der hier angestellten Überlegungen spricht nichts gegen diese Festsetzung, die im übrigen auch der Konvention entspricht: (4.4.3) ist die einfachste der mit (4.4.2) verträglichen Aussagen. Andere Zielsetzungen – z.B. der Versuch, den „Wert der Energie“ zu quantifizieren – können jedoch die Wahl einer von Null verschiedenen Proportionalitätskonstanten in (4.4.2) nahelegen (siehe Kapitel 6.3).

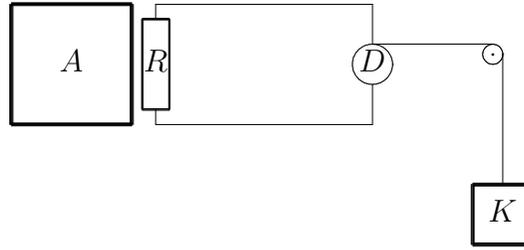
War die Irreversibilitätsmessung bisher anwendbar auf alle möglichen Prozesse, so werden durch (4.4.3) auch Prozesse miteinander vergleichbar, die sich nur durch einen mechanischen Prozeß von einem möglichen Prozeß unterscheiden. Solche Prozesse heißen adiabatisch möglich.

Ein Prozeß heißt **adiabatisch möglich** (**adiabatisch reversibel**, **adiabatisch irreversibel**), wenn er zusammen mit einem mechanischen Prozeß einen möglichen (reversiblen, irreversiblen) Prozeß bildet.

Erläuterungen:

1. Die adiabatische Möglichkeit bedeutet also insbesondere, daß die mit einem Prozeß verbundene Energieänderung *allein* durch eine Zustandsänderung eines mechanischen Systems hervorgerufen werden *kann*.
2. Die Definition wurde so getroffen, daß die Eigenschaft der Adiabasie nur von Anfangs- und Endzustand eines Prozesses abhängt. Deshalb unterscheidet sie sich etwas von der üblichen Definition, nach der die Eigenschaft der Adiabasie von der „Prozeßführung“ abhängt.

Beispiel:



**Abbildung 4.2:** Zum Begriff der Adiabasie (Erläuterungen im Text)

Einem Körper  $A$  werde durch Wärmeleitung von einem elektrischen Widerstand  $R$ , der von einem durch einen hinabsinkenden Körper  $K$  betriebenen (idealen) Dynamo  $D$  erwärmt wird, Energie zugeführt. Da sich Anfangs- und Endzustand von  $R$  und  $D$  nicht unterscheiden, sind sie am Prozeß nicht beteiligt.

Also gilt:

$$a_1 \circ m_1 \rightarrow a_2 \circ m_2.$$

Die Zustandsänderung von  $A$  ( $[a_1, a_2]$ ) ist also im hier benutzten Sinne adiabatisch, während sie es im üblichen Sinne nicht ist (sondern nur dann, wenn  $R$  mit zu  $A$  hinzugenommen wird)!

- Hier deutet sich ein möglicher Vorteil des Bedeutungswandels an: Die Eigenschaft der Adiabasie hängt nicht so empfindlich von den Systemgrenzen ab wie bisher. Dadurch tauchen einige Schwierigkeiten bei der Definition der adiabatischen Wand (z.B. beim Peletiereffekt<sup>24</sup>) nicht auf.

Den aufgrund von (4.4.3) möglichen Irreversibilitätsvergleich zwischen adiabatisch möglichen Prozessen kann man mit Hilfe der folgenden Überlegungen veranschaulichen:

Seien  $\alpha_{ai} = [a_1, a_2]$  und  $\beta_{ai} = [b_1, b_2]$  zwei adiabatisch irreversible Prozesse, für die mit gewissen irreversiblen Prozessen  $\alpha_i, \beta_i$  und mechanischen Prozessen  $\alpha_m, \beta_m$  also gilt:

$$\alpha_{ai} = \alpha_i \oplus \alpha_m \quad \text{und} \quad \beta_{ai} = \beta_i \oplus \beta_m,$$

dann bedeutet der Vergleich der Irreversibilitätswerte dieser Prozesse folgendes:

$$\begin{aligned} I(\alpha_{ai}) \geq I(\beta_{ai}) &\iff I(\alpha_i \oplus \alpha_m) \geq I(\beta_i \oplus \beta_m) \\ &\iff I(\alpha_i) \geq I(\beta_i) \\ &\iff \alpha_i \succ \beta_i \\ &\iff \alpha_{ai} \ominus \alpha_m \succ \beta_{ai} \ominus \beta_m \\ &\iff \alpha_{ai} \succ \beta_{ai} \oplus (\alpha_m \ominus \beta_m) \end{aligned}$$

<sup>24</sup>vgl. QUAST, a.a.O. S. 18 ff

Der adiabatisch irreversible Prozeß  $\alpha_{ai}$  ist also genau dann mindestens so stark irreversibel wie der Prozeß  $\beta_{ai}$ , wenn  $\alpha_{ai}$  den Prozeß  $\beta_{ai}$  „mit Hilfe“ eines mechanischen Prozesses zurückspulen – man sagt auch: „**adiabatisch zurückspulen**“ – kann (in Zeichen:  $\alpha_{ai} \Rightarrow \beta_{ai}$ )<sup>25</sup>.

Wird also durch die folgende *Definition*

$$\boxed{\alpha \Rightarrow \beta \iff \text{Es gibt einen mechanischen Prozeß } \mu, \text{ mit dem gilt: } \alpha \succ \beta \oplus \mu} \quad (4.4.4)$$

der Rückspulvorgang verallgemeinert, dann wird der dadurch definierte komparative Begriff durch (G) metrisiert<sup>26</sup>. Aufgrund von

$$\boxed{\begin{array}{lll} I(\alpha) \geq I(\beta) & \iff & \alpha \Rightarrow \beta \\ I(\alpha \oplus \beta) & = & I(\alpha) + I(\beta) \\ I(\alpha_0) & = & 1 \text{ Einheit} \end{array}} \quad (4.4.5)$$

kann also jedem adiabatisch irreversiblen Prozeß eine Zahl als Maß für seine Irreversibilität zugeordnet werden.

### 4.4.3 Folgerungen für den Entropiebegriff

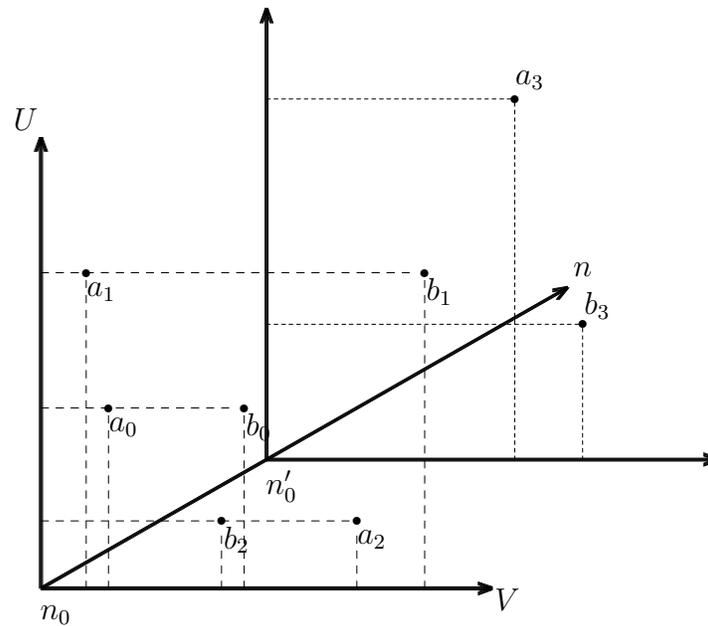
Wird mit Hilfe des verallgemeinerten Irreversibilitätsbegriffs durch (4.3.15) eine Zustandsfunktion  $S$  definiert, dann hat diese offenbar die Eigenschaft, bei adiabatisch irreversiblen Prozessen anzuwachsen. Bei Betrachtung der Situation im  $(U, V, n)$ -Zustandsraum eines Systems ( $U$  = innere Energie,  $V$  = Volumen,  $n$  = Stoffmenge) wird jedoch deutlich, daß das Ziel, jedem Zustand eindeutig einen Entropiewert zuzuordnen, noch immer nicht ganz erreicht ist (Abb. 4.3):

<sup>25</sup> Dieser Relation zwischen Prozessen entspricht eine Beziehung zwischen Zuständen:

$$a \rightsquigarrow b \iff \exists \text{ mechanische Zustände } m_1, m_2, \text{ für die gilt } a \circ m_1 \rightarrow b \circ m_2$$

Diese Relation hängt mit dem Begriff der adiabatischen Erreichbarkeit genau so eng zusammen wie der hier benutzte Begriff des adiabatischen Prozesses mit dem üblichen. Die Konstruktion des Entropiebegriffes könnte also mit der Betrachtung dieser Relationen beginnen. Der hier beschriebene Weg wurde eingeschlagen, um zu zeigen, wie weit man ohne den Begriff der Adiabasis kommen kann, und um die Auszeichnung mechanischer Prozesse besser begründen zu können.

<sup>26</sup> Die nötigen Voraussetzungen (s. S. 39) sind aufgrund der Eigenschaften natürlicher mechanischer Prozesse erfüllt.



**Abbildung 4.3:** Zur Entropiedefinition mit Hilfe des verallgemeinerten Irreversibilitätsmaßes (Erläuterungen im Text)

Bisher können die Irreversibilitäten adiabatisch möglicher Prozesse wie  $[a_0, b_2]$  und  $[a_3, b_3]$  miteinander verglichen werden. Durch  $S$  wird also aufgrund von (4.3.15, 1) in jeder  $(U, V)$ -Ebene eine Entropieskala erzeugt. Ein Bezugspunkt existiert jedoch nur in der Ebene, die  $a_0$  enthält. Deshalb ist es nicht möglich, Zuständen in anderen  $(U, V)$ -Ebenen Zahlenwerte zuzuordnen, weil bisher mit Stoffmengenänderungen verbundene Prozesse nicht mit  $a_0$  verglichen werden können. Gleiches gilt für die Zustände anderer Systeme.

## 4.5 Definition der Entropie

Für den letzten Schritt der Entropieeinführung ist zu beachten, daß die durch (4.3.15) definierte Funktion  $S$  auch bei Verwendung des verallgemeinerten Irreversibilitätsmaßes noch nicht alle Eigenschaften der Entropie besitzt:  $S$  ist nicht additiv. Ist nämlich z.B. der Zustand  $b$  mit  $a_0$  vergleichbar,  $[a_0, b]$  also ein adiabatisch möglicher Prozeß, dann ist es der Zustand  $b \circ b$  sicher nicht; denn die Stoffmenge von  $2b$  ist doppelt so groß wie die von  $b$ .  $S(b)$  ist also definiert, nicht aber  $S(b \circ b)$ .

Allerdings folgt aus der Additivität von  $I$  fast die von  $S$ . Sind nämlich  $\alpha = [a_1, a_2]$  und  $\beta = [b_1, b_2]$  adiabatisch mögliche Prozesse, deren Anfangs- und Endzustände mit  $a_0$  vergleichbar sind, dann gilt:

$$\begin{aligned}
 & I(\alpha \oplus \beta) = I(\alpha) + I(\beta) \\
 \iff & S(a_2 \circ b_2) - S(a_1 \circ b_1) = S(a_2) - S(a_1) + S(b_2) - S(b_1) \\
 \iff & S(a_2 \circ b_2) - S(a_2) - S(b_2) = S(a_1 \circ b_1) - S(a_1) - S(b_1)
 \end{aligned}$$

Da die beiden Seiten von verschiedenen Variablen abhängen, bedeutet das: Sind für zwei Zustände  $a$  und  $b$  die Zahlen  $S(a)$  und  $S(b)$  durch (4.3.15) bestimmt, dann kann für solche Zustände, ohne mit (4.3.15) und der Additivität von  $I$  in Widerspruch zu geraten,  $S(a \circ b)$  nur so definiert werden, daß gilt:

$$S(a \circ b) = S(a) + S(b) + \text{const.} \quad (4.5.1)$$

Der Einfachheit wegen liegt es deshalb nahe, die Erweiterung von  $S$  so vorzunehmen, daß gilt:

$$\boxed{S(a \circ b) := S(a) + S(b)} \quad (4.5.2)$$

Die Bedeutung dieser Festsetzung kann man sich folgendermaßen klarmachen: Aufgrund von (4.3.15, 1) ist  $S$  in jeder Ebene  $n = \text{const.}$  bis auf eine additive Konstante bestimmt. Die Konstanten können allerdings für jede solche Ebene verschiedene Werte haben. Die Vereinbarung (4.5.2) bedeutet nun, daß mit der Festlegung *eines* Nullpunktes sich dieser auf alle Ebenen  $n = \text{const.}$  desselben Systems überträgt:

$$S(a_0) = 0 \quad \implies \quad S(na_0) = 0 \quad (4.5.3)$$

Allerdings bleibt immer noch die Freiheit, für jede Art von System einen Nullpunkt frei zu wählen<sup>27</sup>.

## 4.6 Zusammenfassung

Damit ist das Ziel erreicht: Es wurde mit Hilfe des Dreierschemas (G) eine Zustandsgröße konstruiert, deren Änderung bei einem Prozeß ein Maß für dessen Irreversibilität darstellt. Die Konstruktion beruhte auf den im folgenden noch einmal zusammengefaßten Festsetzungen:

---

<sup>27</sup>Erst aufgrund des 3. Hauptsatzes der Thermodynamik ist es möglich, diese Wahl für alle Systeme einheitlich zu treffen.

### Definition der Entropie

1.  $I(\alpha) \geq I(\beta) \iff \alpha \ni \beta$
2.  $I(\alpha \oplus \beta) = I(\alpha) + I(\beta)$
3.  $I([a_0, b_0]) = 1 \text{ Einheit } ([a_0, b_0] \text{ irreversibel})$
4.  $I(\ominus \alpha) = -I(\alpha)$
5.  $S(b) = S(a) + I([a, b])$
6.  $S(a_0) = 0$
7.  $S(a \circ b) = S(a) + S(b)$

Aufgrund der Eigenschaften (Q1), (Q2), (M1) - (M49) und (A) (siehe S. 39), mit „ $F \stackrel{\Delta}{\Leftarrow} \ni$ “ und „ $\circ \stackrel{\Delta}{\Leftarrow} \oplus$ “ des adiabatischen Zurückspulens von Prozessen wird durch 1) - 3) ein Irreversibilitätsmaß auf der Menge der adiabatisch irreversiblen Prozesse eingeführt. Die beiden wichtigsten dieser Eigenschaften seien hier noch einmal hervorgehoben<sup>28</sup>:

Von zwei adiabatisch natürlichen Prozessen kann mindestens einer den anderen adiabatisch zurückspulen.

Jeder adiabatisch irreversible Prozeß kann durch genügend häufiges Ablaufen jeden anderen adiabatisch irreversiblen Prozeß adiabatisch zurückspulen.

Das Irreversibilitätsmaß wird durch 4) auf alle adiabatisch möglichen Prozesse erweitert<sup>29</sup>. Bei der Einführung der Entropie  $S$  durch 5) macht man sich die Eigenschaft (4.3.14) von  $I$  zunutze, die eine Folge von 1) - 4) ist. Ohne 7) wäre die Entropie nur in einem eingeschränkten Sinne additiv (siehe (4.5.1)). Durch 7) wird die Menge der möglichen Entropiefunktionen so weit beschränkt, daß die Entropie jedes Systems bis auf eine additive Konstante bestimmt ist – entsprechend der freien Wahlmöglichkeit des Entropie-nullpunktes bei jedem System<sup>30</sup>.

Aufgrund ihrer Einführung ist die Entropie eine Zustandsfunktion mit folgenden Eigenschaften<sup>31</sup>:

<sup>28</sup>Diese Aussagen folgen mit Hilfe der Reversibilität natürlicher mechanischer Prozesse aus der entsprechenden Eigenschaft der Relation „ $\Leftarrow$ “, also des (gewöhnlichen) Zurückspulens von Prozessen.

<sup>29</sup>siehe Fußnote 28, S. 61

<sup>30</sup>Mit Hilfe des durch die Additivitätsforderung erweiterten Entropiebegriffes ist es nun umgekehrt möglich, auch den mit Stoffänderung verbundenen Zustandsänderungen eines Systems ein Irreversibilitätsmaß zuzuordnen:  $I([a, b]) := S(b) - S(a)$ .

<sup>31</sup>Die letzte Aussage ergibt sich folgendermaßen: Durch (4.4.3) wird allen mechanischen Prozessen der Irreversibilitätswert 0 zugeordnet, auch Prozessen der Form  $[m, 2m]$ . Damit folgt aber:

$$0 = I([m, 2m]) = S(2m) - S(m) = S(m).$$

**Eigenschaften der Entropie**

1. Bei allen adiabatisch irreversiblen Prozessen nimmt die Entropie zu.
  2. Bei adiabatisch reversiblen Prozessen ändert sich die Entropie nicht.
  3. Bei allen mechanischen Prozessen bleibt die Entropie erhalten.
  4. Alle mechanischen Zustände haben die Entropie Null.
-

# Kapitel 5

## Beispiele für Rückspulvorgänge und Folgerungen für die Entropie

Um den in den vorangegangenen Kapiteln entwickelten Begriffsapparat auf die Wirklichkeit anwenden zu können, müssen zusätzlich Aussagen darüber gemacht werden, *welche* Prozesse irreversibel sind (vgl. S. 27). Der zweite Hauptsatz in den Formulierungen von Clausius oder Kelvin und Planck stellt das Ergebnis entsprechender – übrigens sehr umfangreicher – empirischer Untersuchungen dar: Danach sind ganz bestimmte Klassen von Prozessen irreversibel.

Angesichts des axiomatischen Hintergrundes sind diesbezüglich Haltungen denkbar, die zwischen den beiden folgenden Extrema liegen.

1. Man geht von der Irreversibilität eines bestimmten Prozesses  $[a, b]$  aus (nicht einer ganzen Klasse von Prozessen). Die Irreversibilität anderer Prozesse  $[c, d]$  wird dann dadurch nachgewiesen, daß man zeigt, daß diese durch genügend häufiges Ablaufen den Prozeß  $[a, b]$  zurückspulen können:

$$\left. \begin{array}{l} a \rightarrow b \quad \wedge \quad b \not\rightarrow a \\ nc \circ b \quad \rightarrow \quad nd \circ a \end{array} \right\} \implies c \rightarrow d \quad \wedge \quad d \not\rightarrow c$$

Von dieser Art sind viele Untersuchungen in der klassischen Behandlung der Thermodynamik, so z.B. der Nachweis der Äquivalenz zwischen den verschiedenen Formulierungen des 2. Hauptsatzes (siehe z.B. ZEMANSKY 1968 ([94], S. 185ff)).

2. Ist man nicht so sehr an einem axiomatischen Aufbau der Thermodynamik und damit an einem minimalen Satz von Grundaussagen interessiert – und dieser Standpunkt scheint mir angemessen, wenn in der physikalischen Grundausbildung die Thermodynamik zur Beschreibung und Zusammenfassung zuvor gemachter Erfahrungen entwickelt werden soll –, dann kann man von der „offensichtlichen“ Unumkehrbarkeit bestimmter Arten von Prozessen ausgehen.

In diesem Sinne wird hier die Irreversibilität von so alltäglichen Vorgängen wie

- Abbremsung bewegter Körper durch Reibung,
- Wärmeleitung,
- Auflösung eines Stoffes in einem anderen und
- Reaktion eines Stoffes mit einem anderen

vorausgesetzt.

Insbesondere anhand solcher Vorgänge soll in diesem Kapitel die große Bedeutung aufgezeigt werden, die der Begriff des Zurückspulens für die Beschreibung aller Vorgänge in unserer Umwelt haben kann. Die in Abschnitt 5.1 genannten Beispiele für Rückspulvorgänge machen deutlich, daß im Grunde fast alle beobachteten Vorgänge darin bestehen (bzw. so interpretiert werden können), daß irreversible Vorgänge nicht direkt ablaufen, sondern mehr oder weniger große „Umwege“ machen. Diese Umwege bestehen gerade darin, daß andere irreversible Vorgänge dazu veranlaßt werden, entgegen der natürlichen Richtung abzulaufen. Es zeigt sich dabei auch, daß der Zweck aller Maschinen darin gesehen werden kann, daß mit ihrer Hilfe aus dem Ablauf irreversibler Vorgänge „Nutzen“ in Form von Umkehrungen natürlicher Ablaufrichtungen gezogen werden kann. So können z.B. die Verrichtung von Arbeit, die Erwärmung von Gegenständen oder die Energiespeicherung durch Herstellung energiereicher Verbindungen oder in Form von „Wärme“ interpretiert werden als Vorgänge, bei denen Prozesse oben genannter Arten zurückgespult werden. Eine solche Sichtweise ermöglicht es auch, die Messung der Irreversibilität als Bestimmung des aus einem Prozeß maximal ziehbaren Nutzens zu interpretieren – schließlich wird dabei doch versucht, den Vergleichsprozess so oft wie möglich zurückzuspulen.

Darüberhinaus enthält dieses Kapitel eine Begründung der grundlegenden Aussagen der Entropieeinführung (vgl. S. 50 und 51): An Beispielen von Prozessen oben genannter Art wird gezeigt, daß Rückspulvorgänge auch zwischen Prozessen unterschiedlichster Art auftreten und dabei auch Prozesse geringer solche mit hoher Irreversibilität zurückspulen, indem sie mehrmals ablaufen. Die Beispiele machen deutlich, daß einerseits mit allen irreversiblen Prozessen mechanische (bzw. elektrische) Energie „erzeugt“, d.h. ein Dissipationsvorgang zurückgespult werden kann, daß andererseits aber alle solchen Prozesse durch mechanische Energie – genauer durch einen Vorgang, der im Ergebnis mit einem Dissipationsprozeß übereinstimmt – zurückgespult werden können.

Schließlich wird an Beispielen gezeigt, wie aufgrund z.T. sehr einfacher Überlegungen aus bekannten empirischen Befunden Aussagen über die Eigenschaften der Entropie gewonnen werden können.

## 5.1 Beispiele für das gegenseitige Zurückspulen von Prozessen unterschiedlichster Art

In diesem Abschnitt soll anhand von Beispielen deutlich werden, daß jede Art von Prozeß durch Prozesse jeder Art rückgängig gemacht werden kann und daß diese Rückspulvorgänge z.T. sehr alltäglich sind. Dazu werden die bereits oben genannten Arten von Vorgängen betrachtet:

1. Verringerung der Energie eines mechanischen Systems  $[m(W_m), m(W_m - W)]$  zugunsten der isometrischen Erhöhung der inneren Energie eines thermischen Systems  $[a(U), a(U + W)]$ <sup>1</sup>:

$$\alpha = [m(W_m) \circ a(U), m(W_m - W) \circ a(U + W)]$$

Alle Reibungsvorgänge und elektrischen Leitungsvorgänge in Leitern mit nicht verschwindendem Widerstand stellen Prozesse dieser Art dar. Sie sind besonders einfach, wenn das thermische System die Umgebung, und damit ein Wärmebad<sup>2</sup>, ist, die Energiezufuhr also keine Temperatursteigerung zur Folge hat (**Dissipation mechanischer oder elektrischer Energie**). Alle Reibungsvorgänge können als isotherm betrachtet werden, wenn man nur lange genug wartet.

2. Temperaturannäherung durch Wärmeleitung zwischen Körpern unterschiedlicher Anfangstemperatur:

$$\beta = [a(U_a, \vartheta_a) \circ b(U_b, \vartheta_b), a(U_a - Q, \vartheta_a - \Delta\vartheta_a) \circ b(U_b + Q, \vartheta_b + \Delta\vartheta_b)]$$

Besonders einfach – aber auch im täglichen Leben besonders häufig – sind solche Prozesse, wenn die Wärmekapazität des einen Körpers groß ist gegenüber der des anderen, sich die Temperatur des ersten also nicht merklich ändert (**Temperaturausgleich mit der Umgebung**).

---

<sup>1</sup>vgl. Fußnoten 15, S. 47 und 16, S. 48

<sup>2</sup>Den Eigenschaften von Wärmebädern wird formal folgendermaßen Rechnung getragen:

- (a) Die Zustände von Wärmebädern werden durch  $w_\vartheta(U)$  gekennzeichnet.
- (b) Zustände von Wärmebädern brauchen nicht unterschieden zu werden, wenn sie in Energie und Temperatur übereinstimmen:  $u_\vartheta(U) = v_\vartheta(U) = w_\vartheta(U)$
- (c) Die Vereinigung der Zustände zweier Wärmebäder gleicher Temperatur ist wieder ein Zustand eines Wärmebades:

$$u_\vartheta(U) \circ v_\vartheta(U') = w_\vartheta(U + U'), \text{ oder zusammen mit b):}$$

$$w_\vartheta(U) \circ w_\vartheta(U') = w_\vartheta(U + U')$$

3. Lösung eines Stoffes in einem anderen, z.B. von Zucker in Kaffee (**Lösungsvorgänge**). Wieder ist es bequem, diese Prozesse als isotherm zu betrachten. Wegen der i.a. auftretenden Lösungsenthalpie  $\Delta H_L$  ist dann die Umgebung an dem Prozeß beteiligt.

$$\gamma = [\text{Zucker} \circ \text{Kaffee} \circ w_{\vartheta}(U), \text{gezuckerter Kaffee} \circ w(U - \Delta H_L)]^3$$

4. Chemische Umwandlungen von Stoffen ineinander (**chemische Reaktionen**). Auch bei Vorgängen dieser Art ist wegen der auftretenden Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  i.a. die Umgebung beteiligt, wenn sie als isotherm betrachtet werden:

$$\delta = [\text{Stoff 1} \circ \text{Stoff 2} \circ w_{\vartheta}(U), \text{Stoff 3} \circ \text{Stoff 4} \circ w_{\vartheta}(U - \Delta H)]$$

Rückspulvorgänge zwischen Prozessen dieser Art laufen ständig ab. Sie spielen, wie die folgenden Abschnitte zeigen werden, in unserer unmittelbaren Erfahrungswelt eine große Rolle. Besonders einfach zu sehen ist das bei folgenden Arten von Vorgängen:

### 5.1.1 Dissipationsvorgänge spulen sich gegenseitig zurück.

Ein ungenutzter Wasserfall oder ein aufgrund von Reibung zur Ruhe kommendes Rad stellen typische Dissipationsvorgänge dar. Bekanntlich können sie genutzt werden, indem die normalerweise in der Umgebung dissipierte Energie auf andere mechanische Systeme übertragen wird (z.B. bei Pumpspeicherwerk und Schwungradauto). Die dadurch verringerte Energieabgabe an die Umgebung kann als gleichzeitig mit der Dissipation ablaufender Energieentzug der Umgebung interpretiert werden<sup>4</sup>. In diesem Sinne können als Rückspulvorgänge gedeutet werden

- jeder Vorgang, bei dem mechanische Energie von einem System auf ein anderes übertragen wird,
- jede Verringerung von Reibung; denn dadurch wird weniger Energie an die Umgebung abgegeben, aber mehr Energie auf ein anderes mechanisches System übertragen,
- ja sogar das Fallen von Regenwasser auf einen Berg: Der Prozeß „Regenwasser fällt in das Meer.“ spult den Prozeß „Wasser fließt den Berg hinunter.“ zurück. Hier wird die Entsprechung zwischen den Sprechweisen vom Zurückspulen und vom „Umwegmachen“ besonders deutlich.

---

<sup>3</sup>Enthalpien werden auf das System, nicht auf die Umgebung bezogen.

<sup>4</sup>vgl. S. 47 f

### 5.1.2 Dissipations- spulen Temperaturlausgleichsvorgänge zurück.

Jede Methode elektrischer Heizung oder Kühlung kann als Rückspulvorgang gedeutet werden: So spult z.B. beim Elektroherd der Prozeß „Dissipation elektrischer Energie“ den Prozeß „Abkühlen von heißem Wasser auf Umgebungstemperatur“ zurück. Allgemein kann jeder Reibungsvorgang, der zu einer Temperaturerhöhung führt als Rückspulen eines Temperaturlausgleichsprozesses betrachtet werden: Die Dissipation macht den Umweg über eine Erwärmung.

### 5.1.3 Dissipationsvorgänge spulen chemische Reaktionen zurück.

Das Aufladen von Akkumulatoren durch Lichtmaschinen und elektrolytische Prozesse stellen häufig vorkommende Beispiele für diese Art von Rückspulvorgängen dar. Auch die Verschiebung eines chemischen Gleichgewichts durch Druckerhöhung (Prinzip vom kleinsten Zwang) gehört hierher.

### 5.1.4 Temperaturlausgleichs- spulen Dissipationsvorgänge zurück.

Die folgenden häufigen Vorgänge lassen sich in diesem Sinne interpretieren:

- Verrichtung von Arbeit durch Wärmekraftmaschinen,
- Entstehung von Konvektionsströmungen aufgrund von Temperaturunterschieden,
- Entstehung von Winden durch Temperaturunterschiede, die durch unterschiedliche Sonneneinstrahlung hervorgerufen werden,
- das Emporsteigen von Wasserdampf und die Wolkenbildung aufgrund von Sonneneinstrahlung.

Diese Vorgänge lassen sich wieder gut als Umwege interpretieren.

### 5.1.5 Temperaturlausgleichsvorgänge spulen sich gegenseitig zurück.

Hierher gehören Vorgänge, bei denen ein Körper erwärmt wird durch die Abkühlung eines anderen: Alle Wärmeleitungsvorgänge, bei denen der kältere Körper erwärmt wird, können als Rückspulvorgänge betrachtet werden.

Eine Absorptionskältemaschine ist ein besonders eindrucksvolles Beispiel: Ihre Funktionsweise kann – stark verkürzt – folgendermaßen beschrieben werden: Durch Abkühlung eines (vorher erwärmten) Behälters auf Umgebungstemperatur wird ein anderer Behälter samt Inhalt unter die Umgebungstemperatur abgekühlt (siehe z.B. BERGMANN-SCHAEFER 1975 (a.a.O., S. 748)).

### 5.1.6 Chemische Reaktionen spulen Dissipationsvorgänge zurück.

Die folgenden Vorgänge lassen sich als Rückspulprozesse dieser Art auffassen:

- die Verrichtung von Arbeit durch Verbrennungsmotoren,
- der Antrieb von Flugkörpern durch chemische Reaktionen, die mit Volumenvergrößerung verbunden sind,
- die Explosion von Sprengkörpern und
- die Verrichtung von Arbeit durch „Entladung“ einer Batterie.

### 5.1.7 Chemische Reaktionen spulen Temperatenausgleichsvorgänge zurück.

Von der Tatsache, daß sich mit chemischen Reaktionen Temperaturunterschiede herstellen lassen, macht man z.B. bei der Verbrennung von Gas, Kohle und Erdöl Gebrauch. Allgemein können alle mit Wärmetönung verbundenen Reaktionen so genutzt werden.

### 5.1.8 Weitere Rückspulvorgänge

Auch für die anderen Arten von Rückspulprozessen lassen sich Beispiele angeben. Sie haben zwar im täglichen Leben nicht dieselbe Bedeutung wie die obigen Vorgänge, werden aber z.T. technisch genutzt:

- die Entsalzung von Meerwasser durch Elektroosmose (Rückspulung eines Lösungsvorganges durch einen Dissipationsvorgang),
- das Auskristallisieren von Salzen aus einer sich abkühlenden Flüssigkeit und die Nebelbildung durch Abkühlung der Luft (Temperatenausgleichsvorgang spult Lösungsvorgang zurück.),
- die Verschiebung von chemischen Gleichgewichten durch Temperaturänderung: Prinzip des kleinsten Zwanges (Temperatenausgleichsvorgang spult chemische Reaktion zurück.),
- die Herstellung eines Druckunterschiedes durch das Lösen von Salz in einer osmotischen Zelle<sup>5</sup> (Lösungsvorgang spult Dissipationsvorgang zurück.),
- durch exotherme oder endotherme Lösungsvorgänge auftretende Temperaturunterschiede (Lösungsvorgang spult Temperatenausgleichsvorgang zurück.),

---

<sup>5</sup>Die Möglichkeit osmotischer Kraftwerke wird bereits diskutiert.

- das Ausfällen eines Salzes durch Lösen eines anderen entweder in einer osmotischen Zelle oder aufgrund des Massenwirkungsgesetzes (gegenseitiges Zurückspulen von Lösungsvorgängen),
- das Verschieben der Gleichgewichte chemischer Reaktionen durch Lösung von Stoffen aufgrund des Massenwirkungsgesetzes (Lösungsvorgang spult chemische Reaktion zurück.),
- das Umkehren chemischer Reaktionen durch andere z.B. bei vielen Herstellungsverfahren für chemische Produkte oder bei der elektrischen Gegeneinanderschaltung von Batterien (siehe Kapitel 5.3).

## 5.2 Folgerungen aus der Irreversibilität von Dissipations- und Wärmeleitungsvorgängen

Die folgenden Beispiele sollen anhand verschiedener Phänomene deutlich machen, wie unter Verwendung des Rückspulkonzeptes Aussagen über die Entropie gewonnen werden können. Sie werden deshalb weitgehend unabhängig voneinander dargestellt, obwohl einige weiter vereinfacht werden könnten, wenn Ergebnisse anderer Beispiele verwendet würden.

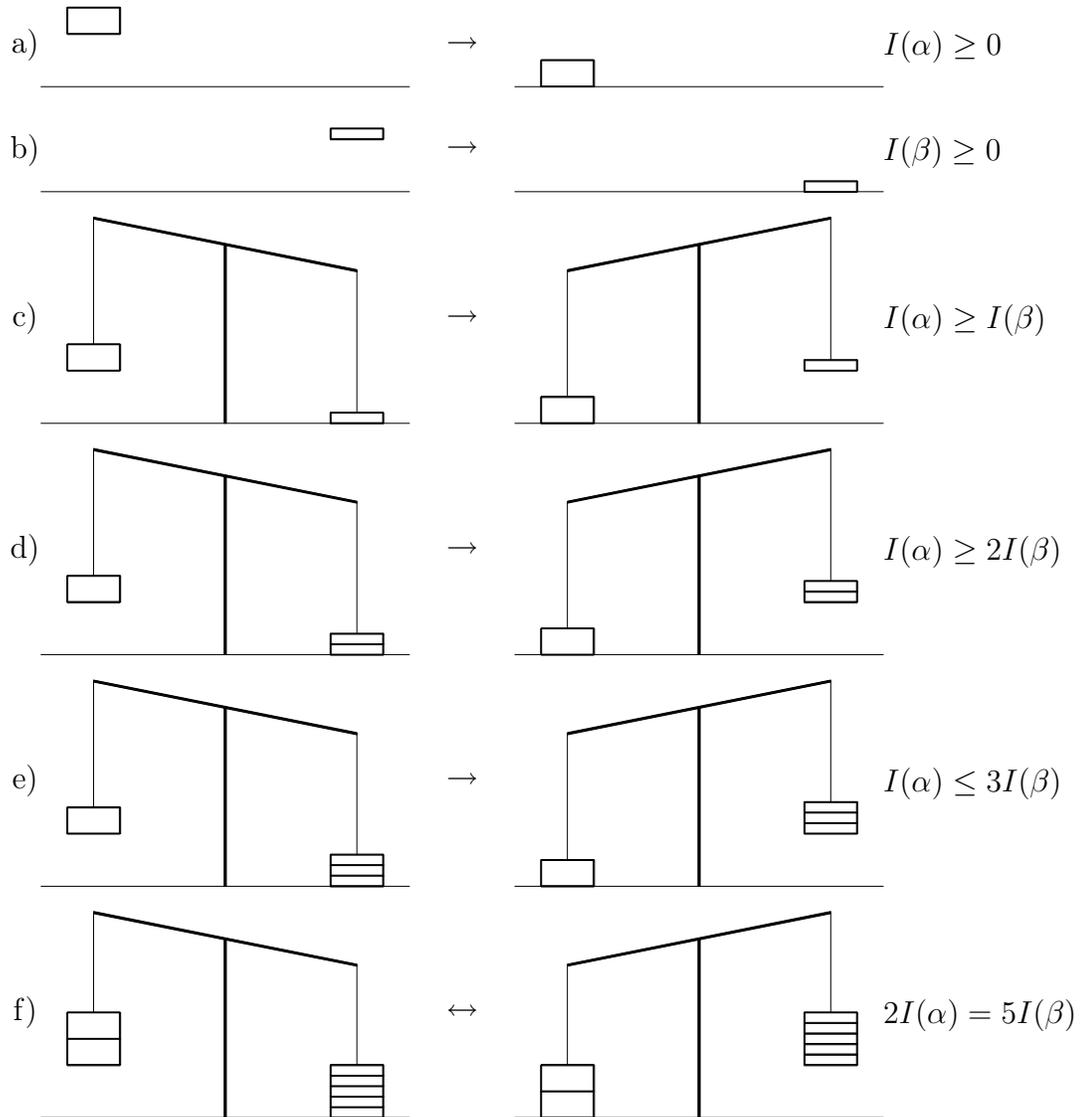
### 5.2.1 Dissipationsvorgänge

Sei  $\alpha$  der Prozeß „Dissipation von  $10J$  mechanischer Energie bei Umgebungstemperatur. Der Prozeß  $\beta$  unterscheide sich von  $\alpha$  nur durch den kleineren Energieumsatz von  $4J$ . Im folgenden werden die beiden Prozesse durch das Herunterfallen (und Liegenbleiben) eines Gewichtsstückes der Masse  $m = 1kg$  (bzw.  $m = 0,4kg$ ) aus einer Höhe von  $1m$  veranschaulicht (Abb. 5.1 a und b).

1. Beide Prozesse sind offenbar irreversibel: Sie laufen täglich ab, niemals aber von allein in der umgekehrten Richtung.
2. Mit Hilfe eines Hebels sieht man, daß  $\alpha$   $\beta$  zurückspulen kann, also stärker irreversibel ist (Abb. 5.1c).
3. Bei Verwendung eines ungleicharmigen Hebels<sup>6</sup> erkennt man, daß  $\alpha$  gar nicht ganz ablaufen muß, um das kleine Gewichtsstück zu heben, daß man  $\alpha$  also noch weiter nutzen kann. Genauere Untersuchung zeigt, daß mit dem großen Gewichtsstück das kleinere sogar zweimal gehoben werden kann,  $\alpha$  also mindestens doppelt so irreversibel ist wie  $\beta$  (Abb. 5.1.d).

---

<sup>6</sup>Die Aussagen, die mit Hilfe eines *gleicharmigen* Hebels für die Abhängigkeit von der *Masse* gewonnen werden können, ergeben sich mit Hilfe eines *ungleicharmigen* Hebels für die Abhängigkeit von der *Fallhöhe*.



**Abbildung 5.1:** Irreversibilitätsvergleich für zwei Prozesse der Art „Dissipation mechanischer Energie bei konstanter Temperatur“

4. Der nächste Schritt zeigt nun umgekehrt, daß das große Gewichtsstück gehoben werden kann, wenn das kleine „dreimal runterfällt“, daß also  $\alpha$  weniger als dreimal so irreversibel wie  $\beta$  ist (Abb. 5.1e). Dies ist das erste Beispiel für einen Vorgang, bei dem ein Prozeß einen stärker irreversiblen Prozeß durch mehrmaliges Ablaufen zurückspult!
5. Weitere Vergleiche führen mit geringfügiger Idealisierung zu dem Ergebnis, daß  $\alpha$  genau  $\frac{5}{2}$  mal so irreversibel ist wie  $\beta$  (Abb. 5.1f).
6. Dieses Ergebnis kann offenbar verallgemeinert werden:

Die Irreversibilität von Dissipationsvorgängen ist proportional zur umgesetzten Energie.

$$I_{Diss} \sim W$$

Benutzt man den erweiterten Irreversibilitätsbegriff (siehe Kapitel 4.4.2), dann sind die mechanischen Zustandsänderungen reversibel, und die Irreversibilität wird allein den Veränderungen in der Umgebung zugeschrieben. Man kann das Ergebnis dann folgendermaßen formulieren:

Die Irreversibilität der Energieerhöhung der Umgebung ist proportional zum Betrag der Energieänderung.

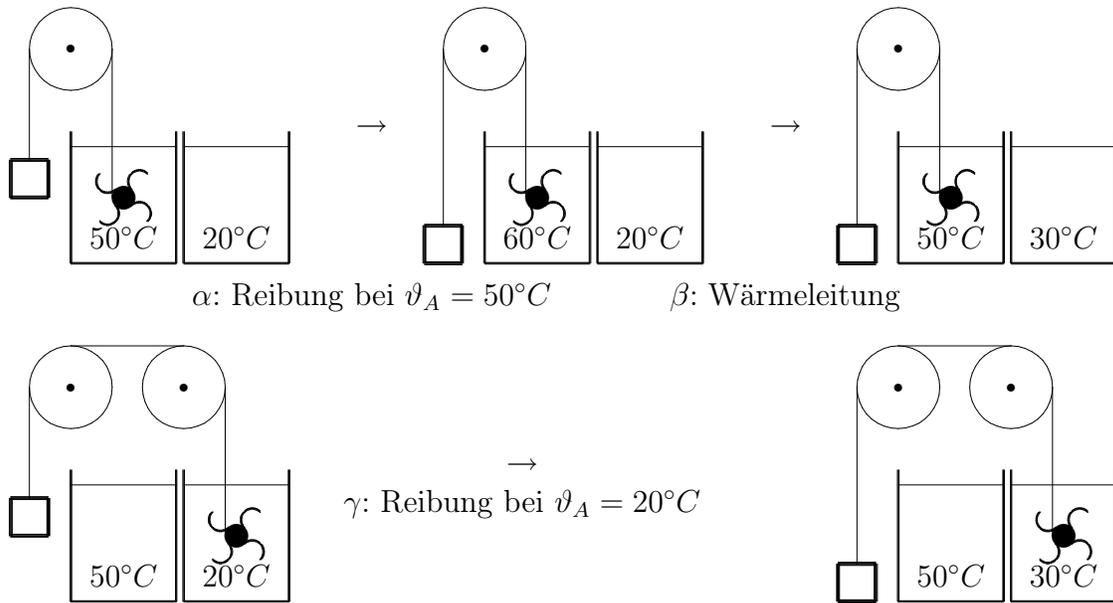
Oder:

Die Entropieänderung eines Wärmebades ist proportional zur Energieänderung:

$$\Delta S_{WB} \sim \Delta U$$

(5.2.1)

Im folgenden Beispiel wird gezeigt, daß die Irreversibilität der Wärmeleitung eine Temperaturabhängigkeit der Proportionalkonstanten in (5.2.1) zur Folge hat. Da Wärmeleitung zwischen Wärmebädern keine Temperaturänderungen zur Folge hat und deshalb unanschaulich ist, werden zunächst mit Temperaturerhöhung verbundene Reibungsvorgänge betrachtet (Abb. 5.2).



**Abbildung 5.2:** Zur Temperaturabhängigkeit der Irreversibilität von Reibungsvorgängen:  $\gamma$  stimmt in Anfangs- und Endzustand überein mit  $\alpha$  gefolgt von  $\beta$ :  
 $\gamma = \alpha \oplus \beta$

Arbeitsverrichtung führe aufgrund von Reibung zur Erwärmung von 1l Wasser von  $50^\circ C$  auf  $60^\circ C$  (Prozeß  $\alpha$ ). Anschließend Wärmeleitung mit einem weiteren Liter Wasser erwärme diesen von  $20^\circ C$  auf  $30^\circ C$  (Prozeß  $\beta$ ), so daß am Schluß je 1l Wasser mit der Temperatur  $50^\circ C$  bzw.  $30^\circ C$  vorhanden ist. Derselbe Anfangs- und Endzustand läge vor, wenn die Arbeit gleich an dem  $20^\circ C$  warmen Wasser verrichtet worden wäre (Prozeß  $\gamma$ ). Also ist  $\gamma$  so irreversibel wie  $\alpha$  und  $\beta$  zusammen. Da aber  $\beta$  irreversibel ist, ist  $\gamma$  stärker irreversibel als  $\alpha$ . Formal:

$$\gamma = \alpha \oplus \beta \quad \implies \quad I(\gamma) = I(\alpha) + I(\beta) > I(\alpha)$$

Die gleiche Überlegung läßt sich anstellen, wenn sich die Temperatur bei der Dissipation nicht ändert. Isotherme Dissipationsvorgänge sind also um so stärker irreversibel, je niedriger die Temperatur ist, bei der sie ablaufen. Zusammen mit (5.2.1) ergibt sich also:

Für die Irreversibilität eines bei der Temperatur  $\vartheta$  ablaufenden Dissipationsvorganges mit dem Energieumsatz  $W$  (bzw. für die Entropieänderung eines Wärmebades) gilt

$$I_{Diss} = \Delta S_{WB} = c(\vartheta)W,$$

(5.2.2)

wobei  $c$  eine monoton fallende Funktion der Temperatur ist.

## 5.2.2 Phasenumwandlungen

Ein Zweiphasensystem kann als Wärmebad betrachtet werden: Energieerhöhung, die am Mengenverhältnis der beiden Phasen ablesbar ist, ändert seine Temperatur nicht. Insofern ist das Ergebnis (5.2.2) auf einen Phasenumwandlungsprozeß übertragbar. Zur weiteren Verdeutlichung soll diese Aussage aber direkt mit Hilfe des Rückspulkonzeptes aus den Eigenschaften der Wärmeleitung abgeleitet werden. Als Beispiel diene dazu das Schmelzen von Eis.

### 1. Abschätzung der Irreversibilität

Eis der Temperatur  $\vartheta = 0^\circ\text{C}$  kann dadurch zu Wasser der Temperatur  $\vartheta = 0^\circ\text{C}$  geschmolzen werden, daß die gleiche Menge von kochendem Wasser auf  $\vartheta = 20^\circ\text{C}$  abgekühlt wird:

$$1\text{kg Eis } 0^\circ \circ 1\text{kg Wasser } 100^\circ \rightarrow 1\text{kg Wasser } 0^\circ \circ 1\text{kg Wasser } 20^\circ$$

oder

$$[1\text{kg Eis } 0^\circ, 1\text{kg Wasser } 0^\circ] \Rightarrow [1\text{kg Wasser } 20^\circ, 1\text{kg Wasser } 100^\circ]$$

Das Schmelzen von Eis kann also die Erwärmung derselben Menge Wasser von  $\vartheta_A = 20^\circ\text{C}$  auf  $\vartheta_E = 100^\circ\text{C}$  zurückspulen. Aufgrund der Irreversibilität der Dissipation mechanischer Energie ist die Temperaturerhöhung ein adiabatisch irreversibler Prozeß (vgl. Kapitel 4.2). Unter Verwendung des erweiterten Irreversibilitätsbegriffs ergibt sich also

$$\begin{aligned} I_S &:= I[1\text{kg Eis } 0^\circ, 1\text{kg Wasser } 0^\circ] \\ &\geq I[1\text{kg Wasser } 20^\circ, 1\text{kg Wasser } 100^\circ] := I[20^\circ, 100^\circ] \end{aligned}$$

### 2. Abschätzung

Beim 1. Schritt ist zu erkennen, daß zum Schluß noch ein Temperaturunterschied zurückbleibt, der nicht genutzt wird. Das Schmelzen des Eises kann man deshalb auch folgendermaßen erreichen:

$$1\text{kg Eis } 0^\circ \circ 1\text{kg Wasser } 80^\circ \rightarrow 1\text{kg Wasser } 0^\circ \circ 1\text{kg Wasser } 0^\circ$$

Das heißt aber gerade

$$I_S \geq I[0^\circ, 80^\circ].$$

Mit einem Wärmeleitungsexperiment kann man zeigen, daß gilt

$$1\text{kg Wasser } 0^\circ \circ 1\text{kg Wasser } 100^\circ \rightarrow 1\text{kg Wasser } 20^\circ \circ 1\text{kg Wasser } 80^\circ,$$

und damit

$$I[0^\circ, 80^\circ] \geq I[20^\circ, 100^\circ].$$

Die zweite Abschätzung für  $I_S$  ist also besser als die erste.

### 3. Abschätzung

Obiger Wärmeleitungsvorgang zeigt die Richtung an, wie eine weitere Verbesserung der Abschätzung erfolgen kann. Nur der nächste Schritt sei noch ausgeführt: Werden  $2kg$  warmes Wasser verwendet, genügt die Anfangstemperatur  $\vartheta_A = 40^\circ C$ :

$$1kg \text{ Eis } 0^\circ \circ 2kg \text{ Wasser } 40^\circ \rightarrow 3kg \text{ Wasser } 0^\circ.$$

Also gilt

$$I_S \geq I[2kg \text{ Wasser } 0^\circ, 2kg \text{ Wasser } 40^\circ] = 2I[0^\circ, 40^\circ].$$

Diese Abschätzung ist besser als die beiden ersten, weil, wie man wieder durch ein Wärmeleitungsexperiment zeigen kann, gilt:

$$2kg \text{ Wasser } 0^\circ \circ 1kg \text{ Wasser } 80^\circ \rightarrow 1kg \text{ Wasser } 0^\circ \circ 2kg \text{ Wasser } 40^\circ$$

und damit

$$2I[0^\circ, 40^\circ] \geq I[0^\circ, 80^\circ].$$

### 4. Abschätzung

Ebenso kann man zeigen, daß die folgende Abschätzung besser ist als die vorangegangene:

$$I_S \geq 80I[0^\circ, 1^\circ].$$

Bei der Verbesserung der Abschätzung kommt es also darauf an, die auftretenden Temperaturunterschiede immer kleiner zu machen und gleichzeitig den die Wärme abgebenden Körper so zu vergrößern, daß trotz der geringeren Temperaturänderung die erforderliche Energiemenge abgegeben wird. Den Grenzfall der Reversibilität hat man erreicht, wenn bei dem Energie abgebenden Körper keine Temperaturänderung mehr feststellbar ist.

Der Gedankengang macht folgendes deutlich:

1. Auf die Art des wärmespendenden Körpers kommt es nicht an, sondern nur auf seine Temperatur, die auftretende Temperaturänderung und die richtige Größe des Energieumsatzes. So könnten alle Überlegungen auch mit Eisenklötzen der zehnfachen Masse angestellt werden ( $c_{Eisen} \approx \frac{1}{10} c_{Wasser}$ ).
2. Bei jeder Abschätzung ist die Masse des Wärmespenders proportional zur benötigten Energie. Deshalb ist auch die zu bestimmende Irreversibilität proportional zur Umwandelungsenthalpie  $\Delta H_{PU}$ .

3. Ebenso wie im vorangegangenen Abschnitt kann man sich die Temperaturabhängigkeit der Proportionalitätskonstanten  $c$  überlegen.
4. Daß die Funktion  $c$  dieselbe ist wie in (5.2.2), deutet bereits die eingangs gemachte Bemerkung an, daß das Zweiphasensystem als Wärmebad betrachtet werden kann. Im einzelnen kann man es aus der folgenden Überlegung schließen: Im Grenzfall der Reversibilität ist außer dem Zweiphasensystem ein Wärmebad an dem Rückspulprozeß beteiligt. Die Irreversibilität der Phasenumwandlung ist also genauso groß wie die der zugehörigen Energieänderung des Wärmebades.

Das Ergebnis der Überlegungen lautet also:

<p>Für die Irreversibilität eines Phasenumwandlungsprozesses mit der Umwandlungsenthalpie <math>\Delta H_{PU}</math> gilt:</p> $I_{PU} = c(\vartheta)\Delta H_{PU} \tag{5.2.3}$ <p>Dabei ist <math>c</math> dieselbe monoton fallende Funktion der Umwandlungstemperatur wie in (5.2.2).</p>	(5.2.3)
--	---------

### 5.2.3 Wärmeleitungsprozesse

In diesem Abschnitt werden Aussagen über die Entropieänderung eines Körpers gewonnen, die mit einer Änderung der inneren Energie einhergeht. Die Aussagen werden aus den Eigenschaften von Wärmeleitungs Vorgängen abgeleitet<sup>7</sup>.

Dazu werden die Irreversibilitäten der folgenden Zustandsänderungen eines Körpers miteinander verglichen:

$$\begin{aligned}
 \alpha_1 &= [a(U), a(U + \Delta U_1)] & \Delta U_1 > 0 \\
 \alpha_2 &= [a(U), a(U + \Delta U_2)] & \Delta U_2 > \Delta U_1 \\
 \alpha_3 &= [a(U), a(U + \frac{1}{2}(\Delta U_1 + \Delta U_2))] \\
 \alpha_4 &= [a(U'), a(U' + \Delta U_1)] & U' > U
 \end{aligned}$$

1. Aus der Irreversibilität der Energieerhöhung und aus der Additivität der Irreversibilität folgt:

$$\begin{aligned}
 I(\alpha_2) &= I([a(U), a(U + \Delta U_1)] + I([a(U + \Delta U_1), a(U + \Delta U_2)])) \\
 &= I(\alpha_1) + I([a(U + \Delta U_1), a(U + \Delta U_2)]) > I(\alpha_1)
 \end{aligned}$$

---

<sup>7</sup>In analoger Weise können entsprechende Aussagen für die Volumenänderung eines Gases und für die Verdünnung von Lösungen gewonnen werden.

Die mit der Energieerhöhung eines Körpers verbundene Irreversibilität ist also umso größer, je größer die zugeführte Wärme ist.

2. Durch ein Wärmeleitungsexperiment läßt sich zeigen, daß gilt:

$$\begin{aligned}
 a(U + \Delta U_1) \circ a(U + \Delta U_2) &\rightarrow a\left(U + \frac{1}{2}(\Delta U_1 + \Delta U_2)\right) \\
 &\quad \circ a\left(U + \frac{1}{2}(\Delta U_1 + \Delta U_2)\right) \\
 &\iff \\
 2a(U) \circ a(U + \Delta U_1) \circ a(U + \Delta U_2) &\rightarrow 2a\left(U + \frac{1}{2}(\Delta U_1 + \Delta U_2)\right) \circ a(U) \circ a(U) \\
 &\iff \\
 2\alpha_3 &\succ \alpha_1 \oplus \alpha_2 \\
 &\iff \\
 I(\alpha_3) &\geq \frac{1}{2}(I(\alpha_1) + I(\alpha_2))
 \end{aligned}$$

Die Irreversibilität einer durch Wärmezufuhr hervorgerufenen Zustandsänderung ist also eine *konvexe Funktion* der zugeführten Wärmemenge.

3. Aus 1. und 2. folgt, daß der Vorgang der Energieerhöhung um einen festen Betrag  $\Delta U$  umso stärker irreversibel ist, je niedriger die Anfangsenergie des Körpers ist<sup>8</sup>.

Überträgt man diese Aussagen auf die Entropie, so ergibt sich (Abbildung 5.3):

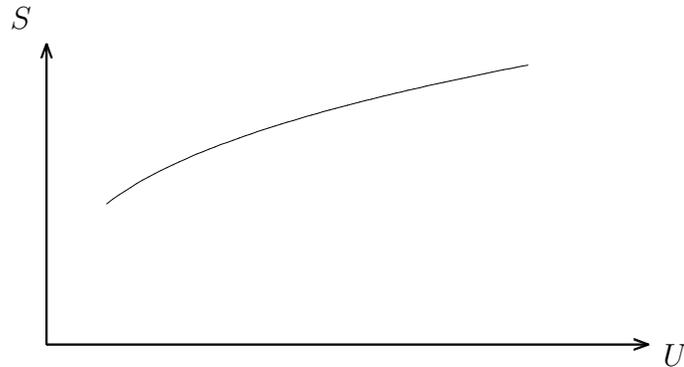
Die Entropie eines Körpers ist eine konvex anwachsende Funktion seiner inneren Energie.	(5.2.4)
---	---------

Daraus können die folgenden Eigenschaften von Wärmeleitungs- und Reibungsvorgängen<sup>9</sup> geschlossen werden:

- Die Irreversibilität von Wärmeleitungsvorgängen nimmt mit abnehmender Temperatur der beteiligten Körper und mit wachsendem Temperaturunterschied zu.
- Die Irreversibilität von Reibungsvorgängen ist umso größer, je kleiner die erzielte Temperaturerhöhung und je niedriger die Anfangstemperatur des Körpers ist, an dem die Arbeit verrichtet wird.

<sup>8</sup>Diese Aussage wurde bereits anhand von Abb. 5.2 begründet. Ihre Gültigkeit kann hier aber direkt eingesehen werden: Dazu markiere man in Abb. 5.3 die Energiewerte  $U$ ,  $U'$ ,  $U + \Delta U$  und  $U' + \Delta U$ , und sehe sich die zugehörigen Entropiewerte an.

<sup>9</sup>vgl. Fußnote 16, S. 48.



**Abbildung 5.3:** Prinzipieller Verlauf der Entropie eines Körpers als Funktion seiner inneren Energie

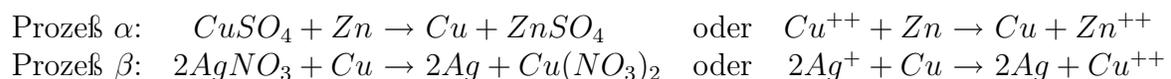
Alle Aussagen dieses Abschnitts wurden gewonnen aus

- der Irreversibilität von Reibungs- und Wärmeleitungsvorgängen und
- der Erfahrung, daß sich bei thermischem Kontakt zwischen zwei ansonsten gleichen Körpern unterschiedlicher Energie ein Gleichgewichtszustand einstellt, in dem beide Körper dieselbe Energie haben.

## 5.3 Chemische Reaktionen

In diesem Abschnitt wird am Beispiel zweier Redoxreaktionen die Irreversibilität von chemischen Reaktionen bestimmt. Da dieses Beispiel als möglicher Einstieg in die chemische Thermodynamik besonders wichtig ist, es sich darüberhinaus aber auch leicht experimentell realisieren läßt, sollen gleichzeitig mögliche Argumente und Experimente für den Unterricht angedeutet werden.

Betrachtet werden zwei Reaktionen<sup>10</sup>, die üblicherweise folgendermaßen beschrieben werden:



Ihre Spontaneität – und damit ihre Irreversibilität – kann man z.B. durch Eintauchen entsprechender Metallbleche in die zugehörigen Salzlösungen demonstrieren. Dabei wird der Niederschlag des jeweils anderen Metalls deutlich sichtbar. Die in Lösung gehenden Kupferionen verraten sich darüberhinaus durch eine Blaufärbung der Silbernitratlösung.

<sup>10</sup>Genauer bestehen die Prozesse aus je einem Formelumsatz der angegebenen Reaktionsgleichungen.

Wie aber können die Irreversibilitäten dieser Reaktionen miteinander verglichen werden?

### 5.3.1 Gewinnung elektrischer Energie

Die Reaktionen bestehen aus einem auf atomarer Ebene ablaufenden Ladungsaustausch. Für einen Rückspulvorgang müssen die ausgetauschten Elektronen der einen Reaktion zu einem „Umweg“ über die andere veranlaßt werden<sup>11</sup>. Dazu müssen der Oxidations- und der Reduktionsteil der Reaktionen räumlich getrennt werden. Das gelingt in sogenannten elektrochemischen Zellen, bei denen der erzwungene Umweg der Elektronen zur Erzeugung elektrischer Energie genutzt wird, die mit einem Amperemeter oder einem kleinen Motor demonstriert werden kann (Abbildungen 5.4 und 5.5).

Ist an dieser Stelle aufgrund von Überlegungen an anderen Beispielen bereits bekannt, daß die Irreversibilitätsmessung auf die Bestimmung der maximalen Nützlichkeit (vgl. S. 64), bzw. der maximal zu gewinnenden elektrischen Energie hinausläuft, dann kann aus grundlegenden Kenntnissen der Elektrizitätslehre geschlossen werden, daß die Maximierung der elektrischen Energie eine Minimierung der Stromstärke (und damit die Vermeidung von Energieverlusten am Innenwiderstand der Zellen) erfordert, die Irreversibilitäten also durch stromlose Spannungsmessung, d.h. durch Messung der elektromotorischen Kraft (EMK) der Zellen bestimmt werden können.

Es soll hier jedoch gezeigt werden, wie bei Fehlen dieser Voraussetzungen Aussagen über die Irreversibilitäten der Reaktionen durch direkten Rückgriff auf das Rückspulkonzept gewonnen werden können.

### 5.3.2 Irreversibilitätsvergleich durch Zurückspulen

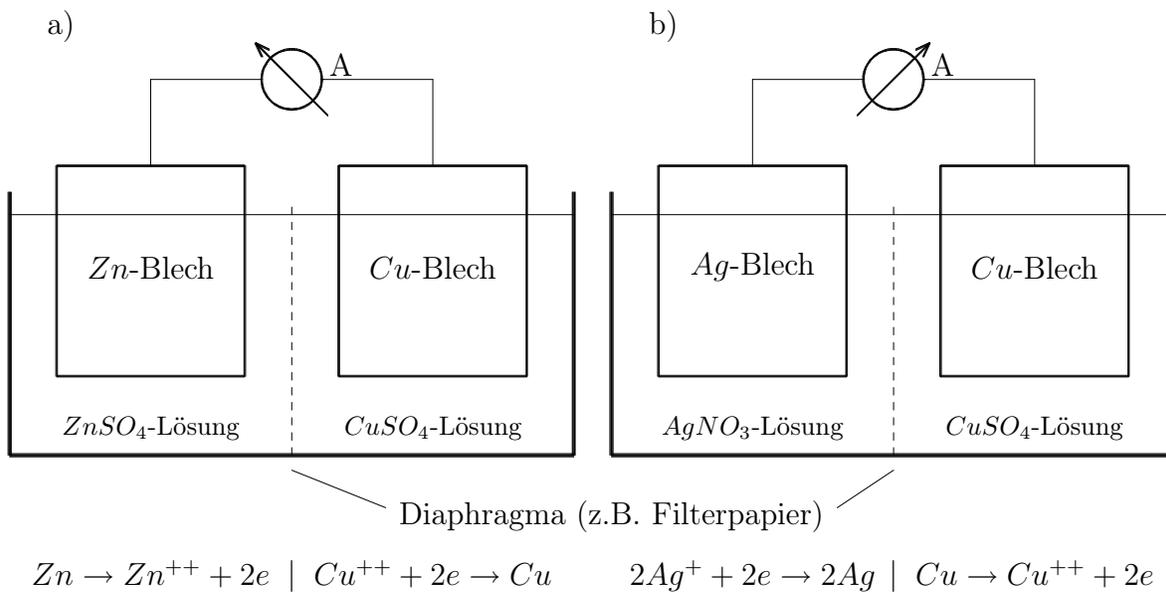
Die Experimente zu diesem Abschnitt können durchgeführt werden mit einem für Schülerübungen geeigneten Gerät der Firma LEHRMITTELBAU MAEY. Gerät und damit durchzuführende Versuche werden von STEIN 1978 ([87]) beschrieben.

#### 1. Abschätzung

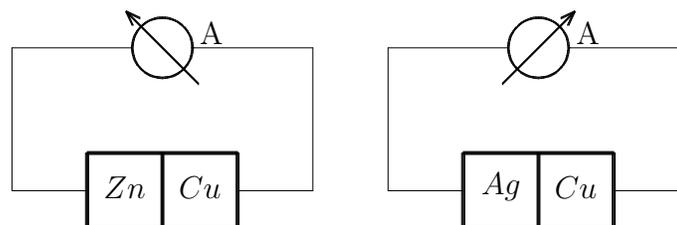
Gegeneinanderschalten der beiden Zellen, d.h. Verbinden jeweils der Oxidations- und der Reduktionsseiten ergibt einen elektrischen Stromfluß, der so gerichtet ist, daß die  $(Zn|Cu)$ -Zelle in der ursprünglichen Richtung, die  $(Cu|Ag)$ -Zelle also entgegengesetzt dazu von Strom durchflossen wird (Abbildung 5.6 a). Damit zeigt sich, daß die Reaktion  $\beta$  durch  $\alpha$  zurückgespult werden kann<sup>12</sup>:

<sup>11</sup>Dabei führen z.B. zunächst die bei der Oxidation von Zink freiwerdenden Elektronen zur Reduktion der zum Endzustand von  $\beta$  gehörenden Kupferionen, während erst die bei der Oxidation von Silber freiwerdenden Elektronen zur Reduktion der zum Anfangszustand von  $\alpha$  gehörenden Kupferionen führen.

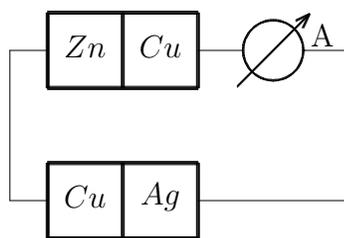
<sup>12</sup>Der Zusammenhang zwischen der Richtung des elektrischen Stromes und der Reaktionsrichtung läßt sich an den Elektroden direkt beobachten.



**Abbildung 5.4:** Erzeugung elektrischer Energie durch Ablauf von chemischen Reaktionen in elektrochemischen Zellen a) durch Prozeß  $\alpha$ , b) durch Prozeß  $\beta$  (der Ausschlag des Amperemeters soll die Stromrichtung symbolisieren.)



**Abbildung 5.5:** Symbolische Darstellung der elektrochemischen Zellen

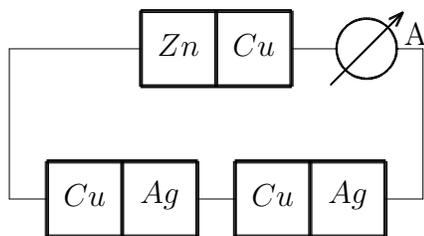


$$\alpha \Rightarrow \beta \quad \Longrightarrow \quad I(\alpha) \geq I(\beta)$$

**Abbildung 5.6 a:** Irreversibilitätsvergleich bei chemischen Reaktionen, 1. Abschätzung

### 2. Abschätzung

Für die Untersuchung, ob  $\alpha$  sogar doppelt so irreversibel ist wie  $\beta$ , wird eine Reihenschaltung zweier  $(Cu|Ag)$ -Zellen gegen die  $(Zn|Cu)$ -Zelle geschaltet (Abb. 5.6 b). Dadurch erreicht man, daß ein Formelumsatz der zu  $\alpha$  gehörenden Reaktion mit einem doppelten Formelumsatz der anderen einhergeht<sup>13</sup>. Die unveränderte Richtung des auftretenden Stromes zeigt damit an, daß  $\alpha$   $\beta$  sogar zweimal zurückspulen kann:



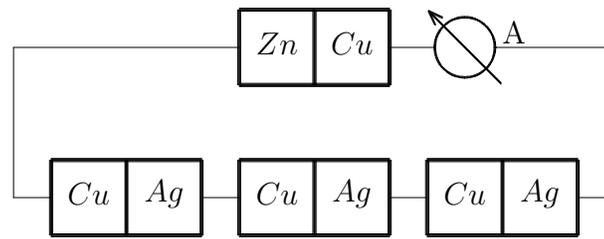
$$\alpha \Rightarrow 2\beta \quad \Longrightarrow \quad I(\alpha) \geq 2I(\beta)$$

**Abbildung 5.6 b:** Irreversibilitätsvergleich bei chemischen Reaktionen, 2. Abschätzung

### 3. Abschätzung

Bei der Gegenschaltung dreier  $(Cu|Ag)$ -Zellen dreht sich die Stromrichtung um (Abb. 5.6 c). Es zeigt sich also, daß  $\alpha$   $\beta$  nicht dreimal zurückspulen kann, sondern daß umgekehrt  $\beta$  durch dreimaliges Ablaufen  $\alpha$  zurückspulen kann:

<sup>13</sup>Bei einer Parallelschaltung zweier  $(Cu|Ag)$ -Zellen, an die man zunächst auch denken könnte, halbiert sich in beiden Zellen die Stromstärke und damit auch der Umsatz, so daß durch  $\alpha$  zweimal  $\frac{1}{2}\beta$  zurückgespult wird und wieder folgt:  $I(\alpha) \geq I(\beta)$ .



$$3\beta \Rightarrow \alpha \quad \Longrightarrow \quad I(\alpha) \leq 3I(\beta)$$

Abbildung 5.6 c: Irreversibilitätsvergleich bei chemischen Reaktionen, 3. Abschätzung

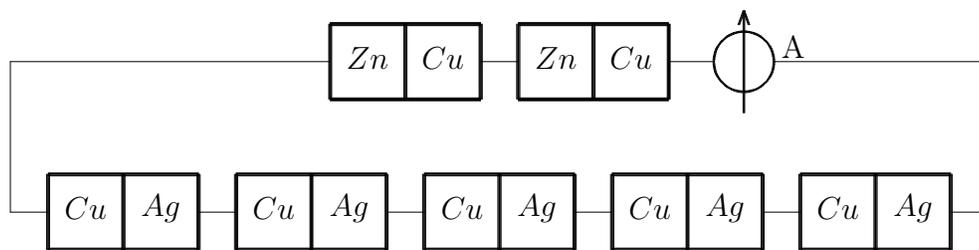
Diese Änderung der Reaktionsrichtung ist ein weiteres Beispiel dafür (vgl. (4.3.13)), daß ein stärker irreversibler Prozeß durch genügend häufiges Abfließen zurückgespült werden kann.

Damit hat man insgesamt:

$$2 \leq \frac{I(\alpha)}{I(\beta)} \leq 3.$$

#### 4. Abschätzung

Bei noch genauerer Untersuchung zeigt sich, daß bei Gegeneinanderschaltung von zwei (Zn|Cu)- und fünf (Cu|Ag)-Zellen (Abb. 5.6 d) nur noch ein sehr geringer Strom mit abermals geänderter Richtung fließt.



$$2\alpha \Leftarrow \Rightarrow 3\beta \quad \Longleftrightarrow \quad 2I(\alpha) \approx 5I(\beta)$$

Abbildung 5.6 d: Irreversibilitätsvergleich bei chemischen Reaktionen, 4. Abschätzung

Im Rahmen der hier angestrebten Genauigkeit ergibt sich also folgendes Resultat:

$$I(\alpha) \approx \frac{5}{2}I(\beta).$$

Bei der benutzten Experimentieranordnung<sup>14</sup> beträgt das Verhältnis der beiden EMKs

$$\frac{\varepsilon_\alpha}{\varepsilon_\beta} = \frac{1.08V}{0.42V} = 2.57!$$

**Folgerungen:**

1. Der Vergleich der Irreversibilitäten läuft offensichtlich auf die Kompensationsmethode zur (stromlosen) Messung der elektromotorischen Kraft  $\varepsilon$  hinaus:

$$\frac{I(\alpha)}{I(\beta)} = \frac{\varepsilon_\alpha}{\varepsilon_\beta} \iff \boxed{I(\alpha) \sim \varepsilon_\alpha} \quad (5.3.1)$$

Die EMK einer elektrochemischen Zelle ist also ein Maß für die Irreversibilität der in ihr ablaufenden Reaktion<sup>15</sup>.

2. Aufgrund der Additivität ist die Irreversibilität einer Reaktion proportional zur umgesetzten Stoffmenge  $n$  (vgl. jedoch den folgenden Abschnitt!). Daraus folgt aber ( $F$  = Faraday-Konstante):

$$I(\alpha) \sim n\varepsilon_\alpha \sim nF\varepsilon_\alpha = W_{max} \quad (5.3.2)$$

Die Irreversibilität ist also proportional zur maximal mit der Reaktion zu erzeugenden elektrischen Energie  $W_{el,max}$ . Wie in Kapitel 5.2.2 (S. 73) überzeugt man sich davon, daß die Proportionalitätskonstante dieselbe monoton fallende Funktion der Temperatur<sup>16</sup> ist wie in (5.2.2) und (5.2.3)<sup>17</sup>:

$$\boxed{I(\alpha) = -c(\vartheta)W_{el,max}} \quad (5.3.3)$$

3. Die experimentelle Erfahrung der Additivität der EMKs

$$\varepsilon_{ij} + \varepsilon_{jk} = \varepsilon_{ik}$$

<sup>14</sup>Die Literaturwerte betragen  $\varepsilon_\alpha = 1.11V$  und  $\varepsilon_\beta = 0.46V$ . Aufgrund der Diffusionspotentiale am Diaphragma werden hier kleinere Werte gemessen.

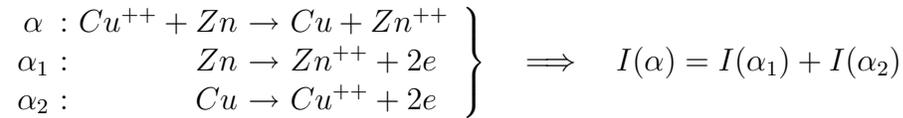
<sup>15</sup>In der physikalischen Chemie wird sie deshalb auch als Maß für die „Triebkraft“ chemischer Reaktionen bezeichnet (z.B. bei JOST et al. 1973 ([54], S. 107)).

<sup>16</sup> Der  $W_{el,max}$  entsprechende Energiebetrag wird einem Wärmebad der Temperatur  $\vartheta$  entzogen!

<sup>17</sup> Wenn Arbeit verrichtet wird,  $W_{el,max}$  also negativ ist, ist  $I(\alpha)$  positiv.

legt es nahe, den Irreversibilitätsbegriff so zu erweitern, daß auch den in den Halbzellen ablaufenden Oxidationen Werte zugeordnet werden können:

**Beispiel:**



Dadurch wird das elektromotorische Potential  $\varphi$  einer Halbzelle ein Maß für die Irreversibilität der in ihr ablaufenden Oxidation.

### 5.3.3 Verfeinerung der Betrachtungsweise

Genauer Beobachten und Vergleichen der ablaufenden Prozesse zeigt, daß bei der bisherigen Beschreibung Effekte vernachlässigt wurden, die u.U. beachtet werden müssen.

#### Berücksichtigung der Wärmetönung

Sowohl  $\alpha$  als auch  $\beta$  sind exotherme Reaktionen. Ihre Wärmetönung macht sich bei den in Kapitel 5.3.1 beschriebenen Experimenten durch eine mit einem Temperaturfühler nachweisbare Erwärmung um ca.  $1^\circ C$  in der Nähe der Metallplatten bemerkbar. Eine auch mit der Hand deutlich spürbare Erwärmung von  $10^\circ C - 20^\circ C$  ergibt sich, wenn man die Platten durch entsprechendes Metallpulver ersetzt. Werden die Prozesse als isotherm betrachtet, läuft also neben der Reaktion (Prozeß  $\alpha_R$ ) ein weiterer Vorgang ab: Energieerhöhung der Umgebung (Prozeß  $\alpha_U$ ). Durch die Messungen des vorangegangenen Abschnitts wurde die Irreversibilität des Gesamtprozesses

$$\alpha = \alpha_r \oplus \alpha_U$$

bestimmt. Für die mit der Reaktion verbundene Irreversibilität gilt also:

$$I(\alpha_r) = I(\alpha) - I(\alpha_U) \quad (5.3.4)$$

Kennt man die aufgetretene Wärme (Reaktionsenthalpie<sup>18</sup>)  $\Delta H$ , bezeichnet die maximale Reaktionsarbeit mit  $\Delta G$  und berücksichtigt (5.3.3) und (5.2.2), dann ergibt sich für die mit der Reaktion verbundene Entropieänderung  $\Delta S_R$ :

$$\Delta S_R = c(\vartheta)(\Delta H - \Delta G) \quad (5.3.5)$$

<sup>18</sup>Die Reaktionen werden stillschweigend bei  $p = const.$  betrachtet.

### Berücksichtigung des Konzentrationseinflusses

Die chemische Schreibweise von Reaktionen ist stark vereinfachend. Sie kann i.a. nicht im Sinne der hier benutzten Begriffe interpretiert werden. Vergleicht man nämlich die Anfangs- und Endzustände genau, so fällt auf, daß die in den elektrochemischen Zellen ablaufenden Prozesse nicht mit denen identisch sind, die vor sich gehen, wenn ein Metallblech in eine Salzlösung des jeweils anderen Metalls getaucht wird. Zusätzlich zu der Redox-Reaktion laufen nämlich in den Salzlösungen Verunreinigungs- bzw. Mischvorgänge ab, die auch zur Irreversibilität des Gesamtprozesses beitragen – und zwar je nach den auftretenden Konzentrationen in unterschiedlichem Maße.

Nimmt man es also genauer, dann führt die Bestimmung der EMK einer Zelle zu einer Approximation der Irreversibilität eines Redoxvorganges, bei dem die Konzentrationswerte der Salzlösungen mit denen der Zelle übereinstimmen und darüber hinaus die Menge der Salzlösungen so groß ist, daß sich ihre Konzentrationen nicht ändern<sup>19</sup>.

Die Richtung des Konzentrationseinflusses folgt aus der Irreversibilität von Mischvorgängen durch die folgenden Überlegungen und Experimente: In einer elektrochemischen Zelle, deren Halbelemente sich nur in der Konzentration der Salzlösungen unterscheiden (einer sogenannten Konzentrationskette (Abb. 5.7)), wird der Mischungsvorgang durch das Diaphragma behindert.

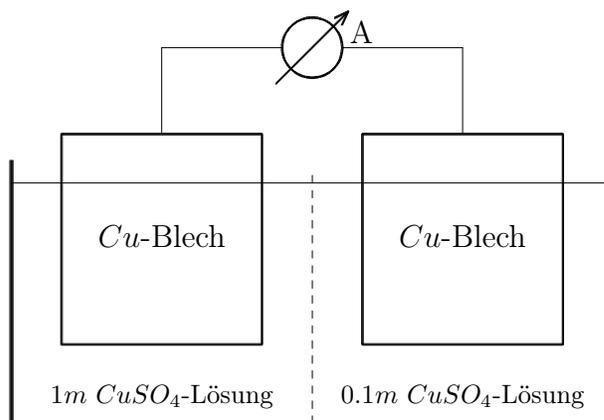


Abbildung 5.7: Beispiel einer Konzentrationskette

Die elektrische Verbindung erlaubt nun das Ablaufen eines Umweges. Man erwartet deshalb einen Konzentrationsausgleich durch Oxydation von *Cu*-Atomen rechts, Reduktion von *Cu*<sup>++</sup>-Ionen links, gleichzeitig Diffusion von Sulfationen nach rechts und einen elektrischen Strom von links nach rechts. Diese Erwartung läßt sich experimentell leicht bestätigen.

<sup>19</sup>In diesem Sinne entspricht z.B. eine mit 0.1-molaren Lösungen gefüllte (*Zn*|*Cu*)-Zelle dem Eintauchen eines Zn-Blechtes in eine 0.1m *Cu*<sup>++</sup>|0.1m *Zn*<sup>++</sup> – *SO*<sub>4</sub>-Lösung.

Man kann daraus folgern, daß das Potential einer Halbzelle mit zunehmender Konzentration der Salzlösung ansteigt. Die EMK eines elektrochemischen Elements muß man also erhöhen können durch

- Erhöhung der Salzkonzentration auf der Reduktionsseite<sup>20</sup> und durch
- Erniedrigung der Salzkonzentration auf der Oxidationsseite – z.B. durch Ausfällen der Metallionen.

Auch dieser Effekt läßt sich leicht experimentell realisieren <sup>21</sup>.

### Zusammenfassung

1. Die in der Chemie häufig benutzte Beschreibung von Reaktionen ist – gemessen am hier verwendeten Begriffssystem – stark vereinfachend: Die aus chemischen Reaktionsgleichungen „hinausgekürzten“ Reaktionspartner haben i.a. einen nicht zu vernachlässigenden Einfluß auf die Irreversibilität.
2. Insbesondere ändert sich die Irreversibilität durch
  - Änderung der Anfangskonzentration der beteiligten Lösungen und durch
  - Konzentrationsänderungen, die als Folge der Reaktion auftreten.
3. Die Bestimmung der EMK eines elektrochemischen Elements stellt die Irreversibilitätsmessung für eine Reaktion dar, bei der die auftretenden Konzentrationsänderungen vernachlässigbar sind.

## 5.4 Expansion von Gasen

Durch entsprechende Überlegungen wie bei der Energieerhöhung von Körpern (Kapitel 5.2.3) erhält man:

Die Entropie von Gasen ist eine konvex wachsende Funktion des Volumens.

(5.4.1)

---

<sup>20</sup>Dies ist ein Beispiel für einen Vorgang der Art „Lösungsvorgang spült Dissipationsprozeß zurück.“ (vgl. Kapitel 5.1).

<sup>21</sup>Z.B. an einer  $(Cu|Ag)$ -Zelle, wenn man die  $Ag^+$ -Konzentration durch Zugabe von  $AgNO_3$ -Kristallen erhöht oder die  $Cu^{++}$ -Konzentration durch Zugabe konzentrierter  $KJ$ -Lösung – also durch Ausfällen von  $CuJ$  – erniedrigt.

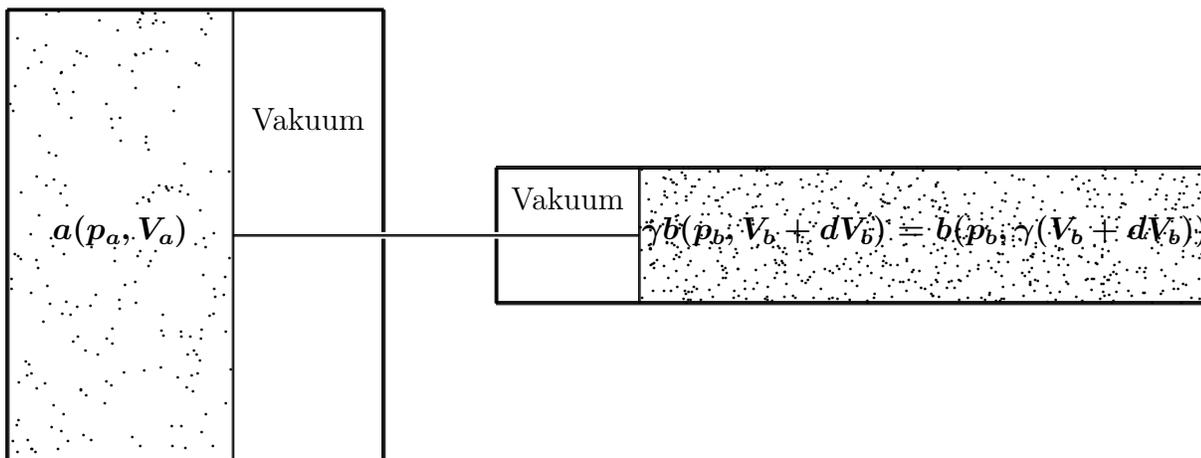
Zur quantitativen Bestimmung der mit einer Expansion verbundenen Irreversibilität wird versucht, mit einem bestimmten Expansionsprozeß einen anderen so oft wie möglich zurückzuspulen, d.h. (vgl. S. 46) an einer möglichst großen Menge des betreffenden Gases die vorgegebene spezifische Volumenverkleinerung zu bewirken.

Der Einfachheit halber werden zunächst die folgenden Expansionsvorgänge miteinander verglichen. Bei ihnen ist die Volumenänderung so klein, daß sich der Druck nicht merklich ändert:

$$\alpha = [a(p_a, V_a), a(p_a, V_a + dV_a)]$$

$$\beta = [b(p_b, V_b), b(p_b, V_b + dV_b)]$$

Für den Rückspulvorgang läßt man die beiden Gase über bewegliche Kolben, die durch eine starre Stange miteinander verbunden sind, miteinander wechselwirken (Abb. 5.8).



**Abbildung 5.8:** Prinzip des gegenseitigen Zurückspulens zweier Expansionsvorgänge

Bei der Suche nach dem Faktor  $\gamma$ , für den gilt

$$\alpha \Leftrightarrow \gamma\beta,$$

ist zu beachten, daß der Rückspulvorgang genau dann reversibel ist, wenn an der Kolbenstange Kräftegleichgewicht herrscht. Die Flächen der Kolben  $A_a$  und  $A_b$  sind also so einzurichten, daß gilt

$$F_a = F_b \quad \Leftrightarrow \quad p_a A_a = p_b A_b.$$

Der Faktor  $\gamma$  ergibt sich dann aus der Starrheit der Kolbenstange, aus der Bedingung also, daß die Verschiebung der Kolben auf beiden Seiten gleich groß sein muß ( $dl_a = dl_b$ ):

$$dl_a = dl_b = \frac{\gamma dV_b}{A_b} = \frac{\gamma p_b dV_b}{p_a A_a}$$

$$\implies \gamma = \frac{I(\alpha)}{I(\beta)} = \frac{p_a dV_a}{p_b dV_b}$$

Das bedeutet aber gerade

$$I_{Exp} \sim p dV. \quad (5.4.2)$$

Wie bei den früher behandelten Beispielen ergibt sich daraus

$$I_{Exp} = c(\vartheta) p dV \quad (5.4.3)$$

mit derselben Funktion der Temperatur  $c$ .

Für die Irreversibilität eines *isothermen* Expansionsprozesses folgt daraus

$$I_{\vartheta}(V_1, V_2) = c(\vartheta) \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (5.4.4)$$

Dabei ist  $p$  der zu dem jeweiligen Volumen und der vorgegebenen Temperatur gehörende Gleichgewichtsdruck des Gases. Wie schon früher (vgl. 5.3.3, aber auch 5.2.2) hat sich damit die Proportionalität der Irreversibilität zur maximal mit dem Prozeß zu verrichtenden Arbeit (bzw. zur maximal aus einem Wärmebad auf ein mechanisches System zu übertragenden Energie) ergeben<sup>22</sup>:

$$I_{\vartheta}(V_1, V_2) = -c(\vartheta) W_{max} \quad (5.4.5)$$

Bei idealen Gasen sind isotherme Zustandsänderungen auch isenergetisch, die isotherme Expansion also ein natürlicher Prozeß. In diesem Fall macht (5.4.4) also direkt eine Aussage über die Entropieänderung des Gases. Im allgemeinen Fall realer Gase ist jedoch die Umgebung am Prozeß beteiligt, indem ihr, entsprechend der Energieänderung des Gases, Wärme zugeführt oder entnommen wird (Prozeß  $\alpha_U$ ):

$$\alpha = \alpha_G \oplus \alpha_U$$

---

<sup>22</sup>vgl. Fußnote 16, S. 82.

Benutzt man das Ergebnis (5.2.2) für Prozesse dieser Art, dann ergibt sich für die isotherme Expansion von Gasen ganz allgemein ( $\Delta U =$  Energieänderung des Gases):

$$\Delta S = I(\alpha_G) = c(\vartheta) \left( \Delta U + \int_{V_1}^{V_2} p dV \right) = c(\vartheta) (\Delta U - W_{max}) \quad (5.4.6)$$

Lösungs- und Verdünnungsvorgänge können – zumindest im Prinzip – durch Ausnutzung des osmotischen Druckes bei Ablaufen in Pfefferschen Zellen andere irreversible Prozesse zurückspulen. Das hat zur Folge, daß die quantitative Untersuchung ihrer Irreversibilität der Behandlung der Expansion von Gasen völlig analog ist. Für Lösungs- und Verdünnungsvorgänge gelten also (5.4.5) und (5.4.6) entsprechend.

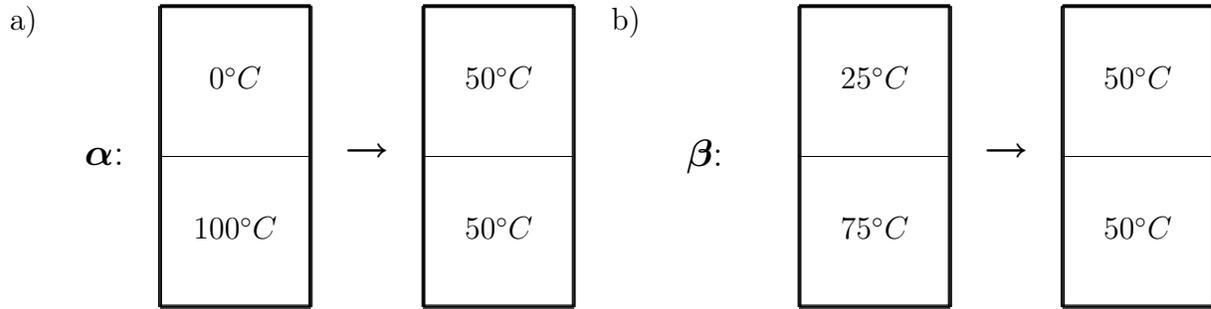
## 5.5 Quantitative Untersuchungen von Temperaturlausgleichsvorgängen

Bevor in Kapitel 6 der Zusammenhang zwischen Entropie, Energie und Temperatur mit Hilfe des Rückspulkonzeptes herausgearbeitet wird, wird in diesem letzten Abschnitt von Kapitel 5 an einem konkreten Beispiel aufgezeigt, wie mit dem Rückspulkonzept quantitative Aussagen über die Irreversibilität von Vorgängen gemacht werden können, die mit Temperaturänderung verbundenen sind.

Betrachtet werden dazu die beiden folgenden Wärmeleitungsvorgänge zwischen gleichen Körpern unterschiedlicher Anfangstemperatur<sup>23</sup> bis zum Ausgleich bei der Temperatur  $\vartheta_m = 50^\circ C$ :

$$\begin{aligned} \alpha &= \text{Temperaturlausgleich zwischen } \vartheta_1 = 100^\circ C \text{ und } \vartheta_2 = 0^\circ C \\ &= [a(100^\circ C) \circ a(0^\circ C), 2a(50^\circ C)] \\ \beta &= \text{Temperaturlausgleich zwischen } \vartheta_3 = 75^\circ C \text{ und } \vartheta_4 = 25^\circ C \\ &= [a(75^\circ C) \circ a(25^\circ C), 2a(50^\circ C)] \end{aligned}$$

<sup>23</sup>Die Wärmekapazität wird als konstant vorausgesetzt.

**Abbildung 5.9:**

- a) Prozeß  $\alpha$ : Temperaturnausgleich zwischen gleichen Körpern mit den Anfangstemperaturen  $\vartheta_1 = 100^\circ\text{C}$  und  $\vartheta_2 = 0^\circ\text{C}$ .  
 b) Prozeß  $\beta$ : Temperaturnausgleich zwischen gleichen Körpern mit den Anfangstemperaturen  $\vartheta_3 = 75^\circ\text{C}$  und  $\vartheta_4 = 25^\circ\text{C}$ .

### 5.5.1 Berechnung der Irreversibilität

Für die Entropieänderung eines Wärmebades der Temperatur  $\vartheta$  gilt nach (5.2.2)

$$\Delta S_{WB} = c(\vartheta)\Delta U.$$

In 5.2.3 ergab sich, daß die Irreversibilität der Wärmeleitung mit dem Temperaturunterschied gegen Null geht. Zur Bestimmung der Irreversibilität einer Temperaturerhöhung  $(\vartheta, \vartheta')$  ist also folgende Argumentation möglich:  $(\vartheta, \vartheta')$  wird dadurch zurückgespult, daß der Körper seine Energie sukzessiv an Wärmebäder abgibt, deren Temperatur sich nur wenig von der des Körpers unterscheidet. Im Grenzfall der Reversibilität ergibt sich damit:

$$\Delta S(\vartheta, \vartheta') = - \int dS_{WB} = \int_U^{U'} c(\vartheta)dU = \int_{\vartheta}^{\vartheta'} c(\vartheta) \frac{\partial U}{\partial \vartheta} d\vartheta \quad (5.5.1)$$

$\Delta S$  kann also angegeben werden, wenn  $\frac{\partial U}{\partial \vartheta}$  und  $c$  als Funktion der Temperatur bekannt sind. Im folgenden wird  $C := \frac{\partial U}{\partial \vartheta}$  als konstant vorausgesetzt.

An dieser Stelle könnte die Untersuchung von idealen Wärmekraftmaschinen motiviert werden. Mit ihrer Hilfe kann die Irreversibilität der Wärmeleitung zwischen Wärmebädern unterschiedlicher Temperatur bestimmt werden: Mit dem Prozeß „Übergang der Wärmemenge  $Q$  von  $T_1$  nach  $T_2$ “ ( $T =$  absolute Temperatur) kann dem Wärmebad 2 die Energie  $Q\eta_C$  ( $\eta_C =$  Carnotscher Wirkungsgrad) entzogen und auf ein mechanisches System übertragen werden. Also gilt:

$$I = \Delta S_{WB_2} + \Delta S_{WB_1} = (c(T_2) - c(T_1))Q = c(T_2)\eta_C Q \implies c(T) \sim \frac{1}{T}.$$

Unter Vorwegnahme eines Ergebnisses von Kapitel 6 ( $c(\vartheta) = \frac{1}{T}$ , wobei  $T$  die absolute Temperatur ist) folgt aus (5.5.1):

$$\Delta S(T, T') = C \ln \frac{T'}{T} \quad (5.5.2)$$

Anwendung von (5.5.2) auf die zu untersuchenden Prozesse  $\alpha$  und  $\beta$  ergibt ( $T_i$  sind die  $\vartheta_i$  entsprechenden Werte der absoluten Temperatur)<sup>24</sup>:

$$\gamma := \frac{I(\alpha)}{I(\beta)} = \frac{\Delta S(T_2, T_m) - \Delta S(T_m, T_1)}{\Delta S(T_4, T_m) - \Delta S(T_m, T_3)} = \frac{\ln \frac{T_m^2}{T_1 T_2}}{\ln \frac{T_m^2}{T_3 T_4}} \approx 4.037 \quad (5.5.3)$$

Damit hat sich ergeben, daß  $\alpha$  ungefähr viermal so irreversibel wie  $\beta$  ist.

Die Argumentation bei der Ableitung dieses Ergebnisses hat sich jedoch relativ weit von den grundlegenden Ideen dieser Arbeit entfernt. Diese legen vielmehr den Versuch nahe, mit dem Prozeß  $\alpha$  den Prozeß  $\beta$  so oft wie möglich zurückzuspulen. Mit einer idealen Wärmekraftmaschine (WKM) kann man dabei folgendermaßen verfahren (Abb. 5.10):

### 1. Schritt

Die WKM arbeitet so lange zwischen den Körpern mit den Anfangstemperaturen  $\vartheta_1$  und  $\vartheta_2$ , bis sich die Temperaturen angeglichen haben. Die sich dabei einstellende Temperatur  $\vartheta'_m$  ist aufgrund der dabei verrichteten Arbeit kleiner als  $\vartheta_m$  ( $\vartheta'_m \approx 46^\circ C$ ).

### 2. Schritt

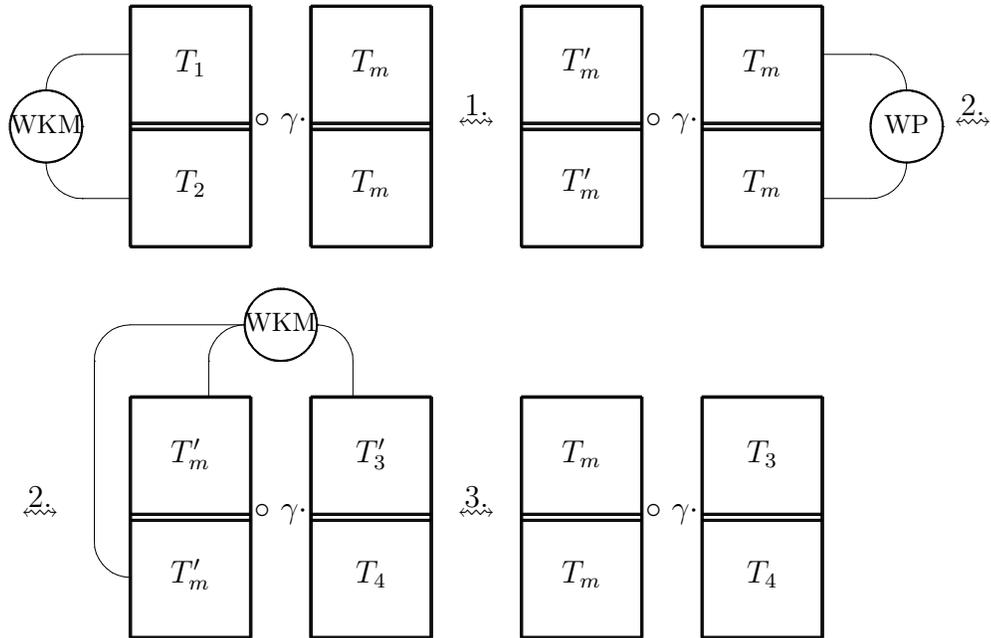
Die WKM arbeitet als Wärmepumpe (WP) so lange zwischen den Körpern mit der Anfangstemperatur  $\vartheta_m$ , bis die kältere Hälfte die gewünschte Endtemperatur  $\vartheta_4$  hat. Die sich dabei einstellende höhere Temperatur  $\vartheta'_3$  ( $\approx 77^\circ C$ ) ist größer als die gewünschte Endtemperatur  $\vartheta_3$ .

### 3. Schritt

Die durch den Faktor  $\gamma$  charakterisierte Größe der im 2. Schritt betrachteten Körper muß so gewählt werden, daß sich bei Betrieb der WKM zwischen den Körpern mit den Anfangstemperaturen  $\vartheta'_3$  und  $\vartheta'_m$  die gewünschten Endtemperaturen  $\vartheta_3$  und  $\vartheta_m$  einstellen können. Daraus ergibt sich bei bekanntem Wirkungsgrad der WKM für  $\gamma$  der in (5.5.3) angegebene Wert.

---

<sup>24</sup>vgl. FALK et al. (1976, S. 253, Formel (19.13)).

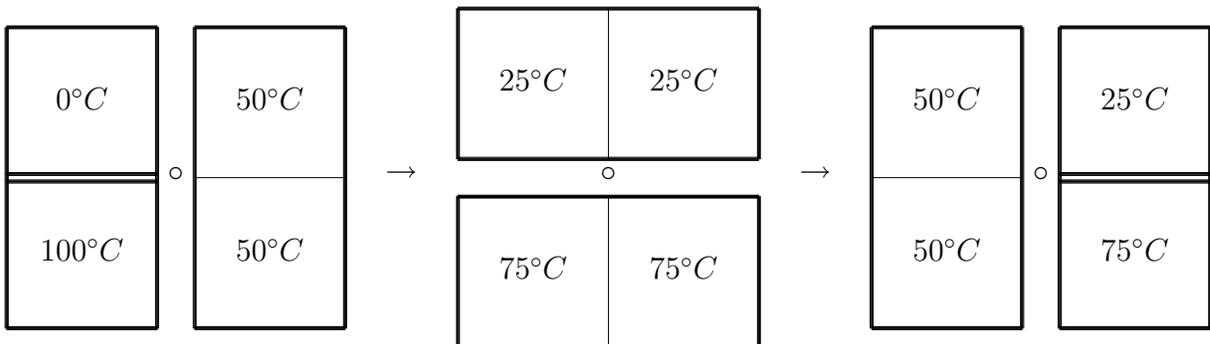


**Abbildung 5.10:**  $\alpha$  treibt  $\beta$  mit idealen Wärmekraftmaschinen WKM und Wärmepumpen WP genau  $\gamma$ -mal zurück (nähere Erläuterungen im Text).

Im folgenden wird gezeigt, wie dieses Ergebnis ohne WKM, bzw. mit realen WKM, experimentell approximiert werden kann. Dabei wird von der absoluten Temperatur und vom Carnotschen Wirkungsgrad nur insofern Gebrauch gemacht, als mit ihrer Hilfe die Ergebnisse abgeschätzt werden, die mit realen Maschinen erzielt werden können.

### 5.5.2 Abschätzung ohne Wärmekraftmaschinen

Daß  $\alpha$  stärker irreversibel als  $\beta$  ist, kann man folgendermaßen zeigen:



**Abbildung 5.11 a:**  $\alpha$  spult  $\beta$  zurück.

Geht man vom Anfangszustand von  $\alpha$  und vom Endzustand von  $\beta$  aus, so kann man, wenn man zunächst Ausgleich stattfinden läßt zwischen  $0^\circ C$  und  $50^\circ C$  und zwischen  $50^\circ C$  und  $100^\circ C$  und anschließend *einmal* zwischen  $25^\circ C$  und  $75^\circ C$ , den Endzustand von  $\alpha$  und den Anfangszustand von  $\beta$  herstellen, ohne daß eine andere Änderung zurückbleibt:

$$\begin{aligned}
 a(\vartheta_1) \circ a(\vartheta_2) \circ 2a(\vartheta_m) &\rightarrow 2a(\vartheta_3) \circ 2a(\vartheta_4) \\
 &\rightarrow 2a(\vartheta_m) \circ a(\vartheta_3) \circ a(\vartheta_4) \\
 \iff &\alpha \prec \beta \\
 \iff &I(\alpha) \geq I(\beta)
 \end{aligned}$$

Daß  $\alpha$  sogar mindestens doppelt so irreversibel ist wie  $\beta$ , kann man sich folgendermaßen klarmachen (Abb. 5.11 b): Geht man von einem Zustand aus, der aus dem Anfangszustand von  $\alpha$  und zweimal dem Endzustand von  $\beta$  besteht, führt einen Temperatursgleich zwischen  $100^\circ C$  und  $50^\circ C$  und zwischen  $0^\circ C$  und  $50^\circ C$  durch und läßt zwei Körper mit der Temperatur  $50^\circ C$  unverändert, so stellt sich ein Zustand ein, der aus dem Endzustand von  $\alpha$  und zweimal dem Anfangszustand von  $\beta$  besteht.

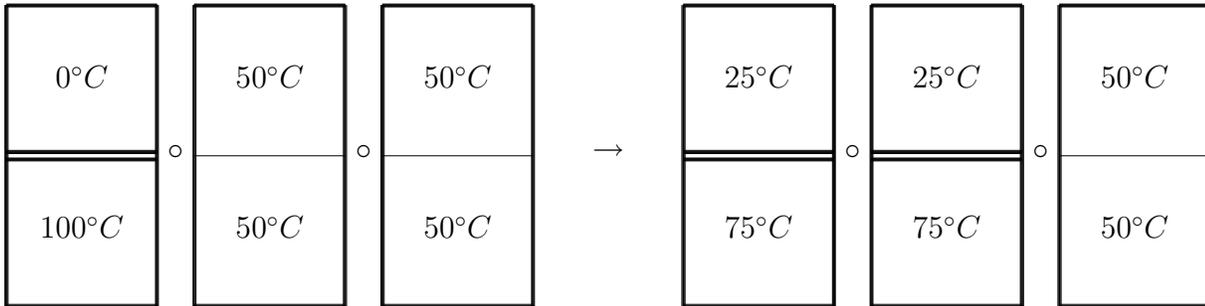


Abbildung 5.11 b:  $\alpha$  spult  $\beta$  zweimal zurück.

$$\begin{aligned}
 a(\vartheta_1) \circ a(\vartheta_2) \circ 2a(\vartheta_m) &\rightarrow 2a(\vartheta_3) \circ 2a(\vartheta_4) \\
 \iff a(\vartheta_1) \circ a(\vartheta_2) \circ 4a(\vartheta_m) &\rightarrow 2a(\vartheta_m) \circ 2a(\vartheta_3) \circ 2a(\vartheta_4) \\
 \iff &\alpha \prec 2\beta \\
 \iff &I(\alpha) \geq 2I(\beta)
 \end{aligned}$$

Hier wird ganz deutlich, daß es bei der Irreversibilitätsmessung nur auf einen Vergleich von Anfangs- und Endzuständen ankommt, nicht aber auf den „Weg“ dazwischen: *Anfangs- und Endzustand sind also, als hätte  $\alpha$   $\beta$  zweimal zurückgespult – und nur darauf kommt es an.*

Eine weitere Verbesserung der Abschätzung ist mit Wärmeleitungsversuchen allein nicht möglich.

### 5.5.3 Approximation mit realen Wärmekraftmaschinen und Wärmepumpen

Um abschätzen zu können, wie gut das Verhältnis der Irreversibilitäten der Prozesse  $\alpha$  und  $\beta$

$$\gamma = \frac{I(\alpha)}{I(\beta)}$$

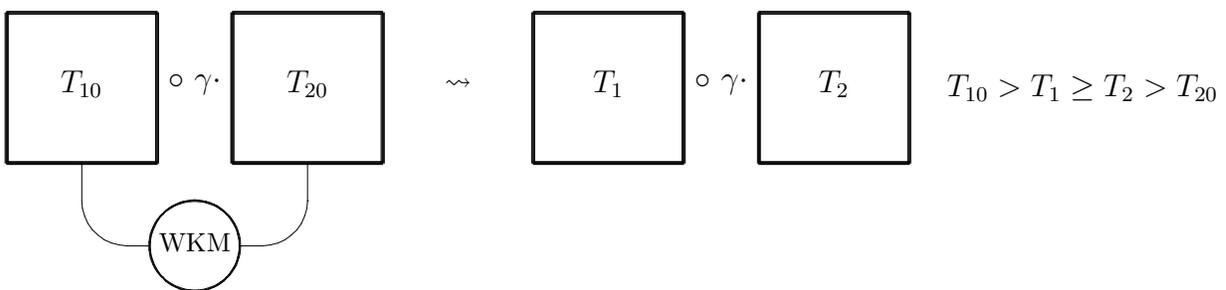
mit realen Maschinen approximiert werden kann, muß man sich zunächst ein Bild von deren Wirkungsweise machen.

#### Wirkungsweise realer Wärmekraftmaschinen und Wärmepumpen

Reale WKM haben einen Wirkungsgrad  $\eta$ , der kleiner ist als der Carnotsche  $\eta_C$ . Es wird angenommen, daß das Verhältnis der beiden Wirkungsgrade unabhängig von den Temperaturen der Körper ist, zwischen denen die WKM arbeitet<sup>25</sup>.

$$\eta = \varepsilon \eta_C \quad (\varepsilon = \text{const})$$

Arbeitet eine solche WKM zwischen zwei endlichen Körpern 1 und 2 mit den Wärmekapazitäten  $C_1$  und  $C_2 = \gamma C_1$  und den Anfangstemperaturen  $T_{10}$  und  $T_{20} < T_{10}$ , so verkleinert sich die Temperatur des ersten Körpers, während die des anderen steigt (Abb. 5.12). Die sich einstellenden Endtemperaturen  $T_1$  und  $T_2$  hängen ab vom Größenverhältnis der beiden Körper ( $\gamma$ ), vom relativen Wirkungsgrad der Wärmekraftmaschine ( $\varepsilon$ ) und natürlich vom Energieumsatz. Die funktionale Abhängigkeit ergibt sich durch Anwendung des 1. Hauptsatzes auf die WKM folgendermaßen:



**Abbildung 5.12:** Zur Berechnung der Endtemperaturen  $T_1$  und  $T_2$ , die sich einstellen, wenn eine reale WKM zwischen zwei Körpern mit den Anfangstemperaturen  $T_{10}$  und  $T_{20}$  arbeitet, deren Wärmekapazitäten sich um den Faktor  $\gamma$  unterscheiden.

<sup>25</sup> $\eta$  gibt das Verhältnis von tatsächlich verrichteter zu maximal möglicher Arbeit an. Solche Verhältnisse werden manchmal als exergetische Wirkungsgrade bezeichnet (siehe z.B. BORST 1977 ([17])).

$$\begin{aligned}
dW &= dQ_1 + dQ_2 \\
\iff \eta C_1 dT_1 &= C_1 dT_1 + C_2 dT_2 \\
\iff \frac{dT_2}{dT_1} &= \frac{\eta - 1}{\gamma} = \frac{\varepsilon}{\gamma} \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) - \frac{1}{\gamma} \\
\iff &\boxed{\frac{dT_2}{dT_1} + \frac{\varepsilon}{\gamma T_1} T_2 = \frac{\varepsilon - 1}{\gamma}} \tag{5.5.4}
\end{aligned}$$

Integration ergibt:

$$\boxed{T_2 = \frac{\varepsilon - 1}{\gamma + \varepsilon} T_1 + \left(T_{20} + \frac{1 - \varepsilon}{\gamma + \varepsilon} T_{10}\right) \left(\frac{T_1}{T_{10}}\right)^{-\frac{\varepsilon}{\gamma}}} \tag{5.5.5}$$

Daraus folgt für den Fall des Temperatenausgleichs ( $T_1 = T_2 =: T_m$ ):

$$\boxed{T_m = T_{10} \left(\frac{\gamma + \varepsilon}{\gamma + 1} \cdot \frac{T_{20}}{T_{10}} + \frac{1 - \varepsilon}{1 + \gamma}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma + \varepsilon}}} \tag{5.5.6}$$

**Sonderfälle:**

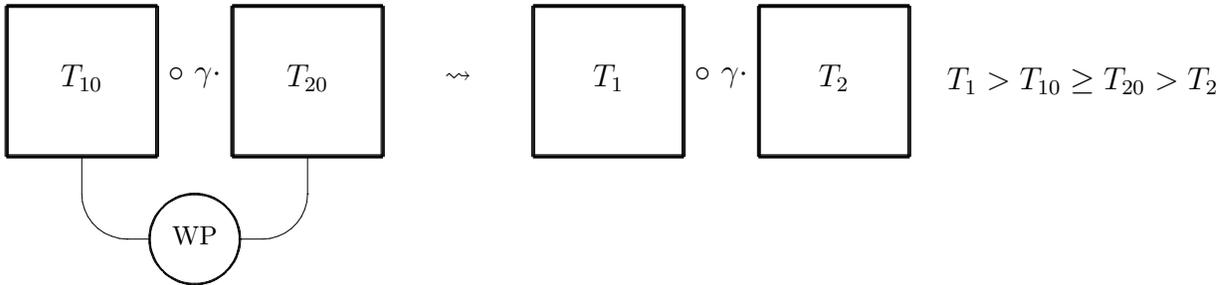
$$\begin{aligned}
1) \quad \varepsilon = 1 &\implies T_m = T_{10}^{\frac{1}{\gamma+1}} T_{20}^{\frac{\gamma}{\gamma+1}} = T_{10}^{\frac{C_1}{C_1+C_2}} T_{20}^{\frac{C_2}{C_1+C_2}} \quad (\text{ideale WKM}) \\
2) \quad \varepsilon = 0 &\implies T_m = \frac{T_{10} + \gamma T_{20}}{\gamma + 1} = \frac{C_1 T_{10} + C_2 T_{20}}{C_1 + C_2} \quad (\text{Wärmeleitung})
\end{aligned}$$

Den verkleinerten Wirkungsgrad einer realen Wärmekraftmaschine kann man sich dadurch bewirkt denken, daß der Motor zwar die maximal mögliche Arbeit verrichtet, aber nur den Bruchteil  $\varepsilon$  davon nach außen abgeben kann, während er mit dem Rest – z.B. aufgrund von Reibung – den kälteren der beiden Körper zusätzlich erwärmt. Dem entspricht, wenn der Motor in der umgekehrten Richtung läuft, die Maschine also als Wärmepumpe arbeitet, folgende Situation: Der Motor kann nur mit dem Bruchteil  $\varepsilon$  der aufgewendeten Arbeit ideal „pumpen“, während mit dem Rest der wärmere Körper zusätzlich direkt

erwärmt wird<sup>26</sup>. Daraus folgt für den Wirkungsgrad  $\eta'$  der als Wärmepumpe laufenden WKM ( $\eta'_C =$  Wirkungsgrad einer idealen WP)<sup>27</sup>:

$$\begin{aligned} -Q'_1 &= \eta'_C \varepsilon W + (1 - \varepsilon)W \\ \Leftrightarrow \eta' &= \frac{-Q'_1}{W} = 1 + \varepsilon(\eta'_C - 1) \end{aligned}$$

Arbeitet eine solche WP zwischen zwei endlichen Körpern 1 und 2 mit den Wärmekapazitäten  $C_1$  und  $C_2 = \gamma C_1$  und den Anfangstemperaturen  $T_{10}$  und  $T_{20} \leq T_{10}$ , so erhöht sich die Temperatur des ersten Körpers, während die des zweiten sinkt (Abb. 5.13). Die funktionale Abhängigkeit der sich einstellenden Endtemperaturen  $T_1$  und  $T_2$  untereinander und von  $\varepsilon$  und  $\gamma$  ergibt sich durch eine der obigen analoge Rechnung:



**Abbildung 5.13:** Zur Berechnung der Endtemperaturen bei der Arbeit einer realen WP

$$\begin{aligned} \frac{C_1 dT_1}{\eta'} &= C_1 dT_1 + C_2 dT_2 \\ \frac{dT_1}{dT_2} &= \frac{\gamma \eta'}{1 - \eta'} = \frac{\gamma \left( \varepsilon \frac{T_1}{T_1 - T_2} + 1 - \varepsilon \right)}{-\varepsilon \frac{T_1}{T_1 - T_2} + \varepsilon} = \frac{\gamma [\varepsilon T_1 + (T_1 - T_2)(1 - \varepsilon)]}{-\varepsilon T_2} \end{aligned}$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\frac{dT_1}{dT_2} + \frac{\gamma}{\varepsilon T_2} T_1 = \frac{\gamma(1 - \varepsilon)}{\varepsilon}} \quad (5.5.7)$$

Integration ergibt:

<sup>26</sup>Dieses ist die günstigere Annahme. Im ungünstigsten Fall fließt dieser Rest als Wärme in den kälteren Körper zurück.

<sup>27</sup>Für  $\varepsilon = 0$  ergibt sich  $\eta' = 1$ . Dem entspricht eine Anordnung, bei der der wärmere Körper direkt mit der aufgewendeten Energie beheizt wird.

$$T_1 = \frac{\gamma(1-\varepsilon)}{\gamma+\varepsilon} T_2 + \left(\frac{T_2}{T_{20}}\right)^{-\frac{\gamma}{\varepsilon}} \left(T_{10} - \frac{\gamma(1-\varepsilon)}{\gamma+\varepsilon} T_{20}\right) \quad (5.5.8)$$

Daraus folgt für den Fall gleicher Anfangstemperaturen ( $T_{10} = T_{20} =: T_0$ ):

$$T_1 = \frac{\gamma(1-\varepsilon)}{\gamma+\varepsilon} T_2 + \left(\frac{T_2}{T_0}\right)^{-\frac{\gamma}{\varepsilon}} T_0 \frac{\varepsilon(\gamma+1)}{\gamma+\varepsilon} \quad (5.5.9)$$

**Sonderfälle:**

$$1) \quad \varepsilon = 1 \quad \Rightarrow \quad T_1 = \left(\frac{T_2}{T_0}\right)^{-\gamma} T_0 \quad \Leftrightarrow \quad T_0 = T_1^{\frac{c_1}{c_1+c_2}} T_2^{\frac{c_2}{c_1+c_2}} \quad (\text{ideale WP})$$

$$2) \quad \varepsilon = 0 \quad \Rightarrow \quad T_1 \rightarrow T_2 + T_0 \frac{\gamma+1}{\gamma} \frac{\varepsilon}{\left(\frac{T_2}{T_0}\right)^{\frac{\gamma}{\varepsilon}}} \rightarrow \infty, \quad \text{wenn } T_2 < T_0$$

Genau das erwartet man auch: Bei  $\varepsilon = 0$  wird Energie nur direkt an den wärmeren Körper abgegeben, d.h.  $T_2 = T_0$ . Anders ausgedrückt: Für fest vorgegebenes  $T_2$  wird  $T_1$  mit  $\varepsilon \rightarrow 0$  immer größer.

### Übertragung des Rückpulvorganges mit idealen Maschinen auf reale Maschinen

Zunächst liegt es nahe, das in Kapitel 5.5.1 für ideale Maschinen beschriebene und in Abb. 5.10 veranschaulichte Verfahren mit realen Maschinen durchzuführen (**Verfahren A**). Die Ergebnisse werden sich wie folgt von den dort erhaltenen unterscheiden:

#### 1. Schritt

Da die WKM nicht so viel Arbeit verrichtet, wie theoretisch möglich wäre, stellt sich eine höhere Ausgleichstemperatur ein, die sich folgendermaßen berechnen läßt ((5.5.6) mit  $\gamma = 1$ ):

$$T'_m = \left(\frac{1+\varepsilon}{2} \frac{T_2}{T_1} + \frac{1-\varepsilon}{2}\right)^{\frac{1}{1+\varepsilon}} T_1 \quad (5.5.10)$$

#### 2. Schritt

Da die WP nicht ideal arbeitet, wird dem wärmeren Körper mit der Wärme vom kälteren Körper mehr zusätzliche Energie zugeführt. Es stellt sich also eine höhere Temperatur  $T'_3$  ein, die sich folgendermaßen berechnen läßt ((5.5.9) mit  $\gamma = 1$ ):

$$T'_3 = \frac{1 - \varepsilon}{1 + \varepsilon} T_4 + \frac{2\varepsilon}{1 + \varepsilon} T_m \left( \frac{T_4}{T_m} \right)^{-\frac{1}{\varepsilon}} \quad (5.5.11)$$

### 3. Schritt

Wegen der geringeren Wirksamkeit der WKM und wegen der höheren Anfangstemperatur  $T'_m$  wird  $\gamma$  nicht so groß sein können. Es läßt sich iterativ berechnen aus der folgenden Gleichung ((5.5.5) mit  $\gamma \rightarrow \frac{2}{\gamma}$ ):

$$T_m = \frac{\varepsilon - 1}{\frac{2}{\gamma} + \varepsilon} T_3 + \left( T'_m + \frac{1 - \varepsilon}{\frac{2}{\gamma} + \varepsilon} T'_3 \right) \left( \frac{T_3}{T'_3} \right)^{-\frac{\gamma\varepsilon}{2}} \quad (5.5.12)$$

Die Ergebnisse sind in Abb. 5.14 dargestellt<sup>28</sup>. Wie erwartet müssen die Maschinen ideal werden ( $\varepsilon \rightarrow 1$ ), wenn man  $\gamma = 4$  erreichen will. Interessant ist jedoch, daß ein relativer Wirkungsgrad von  $\varepsilon \approx 0.7$  nötig ist, um zeigen zu können, daß  $\beta$   $\alpha$  mindestens zweimal zurückspulen kann (In Kapitel 5.5.1 war doch gezeigt worden, daß dazu gar keine Maschinen erforderlich sind!). Tatsächlich zeigt Abb. 5.14, daß erst für  $\gamma \rightarrow 0$   $\varepsilon \rightarrow 0$  gilt – und das ist auch leicht einzusehen: Bei diesem Verfahren findet für  $\varepsilon = 0$  gar kein Zurückspulen statt.

Um das Irreversibilitätsverhältnis der Prozesse  $\alpha$  und  $\beta$  nach oben abzuschätzen, muß untersucht werden, wie oft  $\beta$  ablaufen muß, um  $\alpha$  mit einer Maschine zurückspulen zu können. Das kann mit demselben Verfahren geschehen. Zur Berechnung müssen nur die Anfangstemperaturen vertauscht und  $\gamma$  durch  $\frac{1}{\gamma}$  ersetzt werden (**Verfahren A'**). Die Ergebnisse sind ebenfalls in Abb. 5.14 dargestellt (mit A' gekennzeichnete Linie oberhalb  $\gamma = 4$ ). Bemerkenswert an ihnen ist, daß auch für grobe Abschätzungen recht gute Maschinen erforderlich sind<sup>29</sup>.

So ergibt sich nach Abb. 5.14 z.B. für

$$\varepsilon \approx 0.5 : \quad 0.9 < \frac{I(\alpha)}{I(\beta)} < 19,$$

<sup>28</sup>Zur Berechnung der in diesem Abschnitt angegebenen Zahlenwerte wurde ein kleines Pascal-Programm geschrieben, das folgende Schritte durchführt:

1. Berechnung von  $T'_m$  nach (5.5.10),
2. Berechnung von  $T'_3$  nach 5.5.11),
3. iterative Bestimmung von  $\gamma$  so, daß (5.5.12) erfüllt ist.

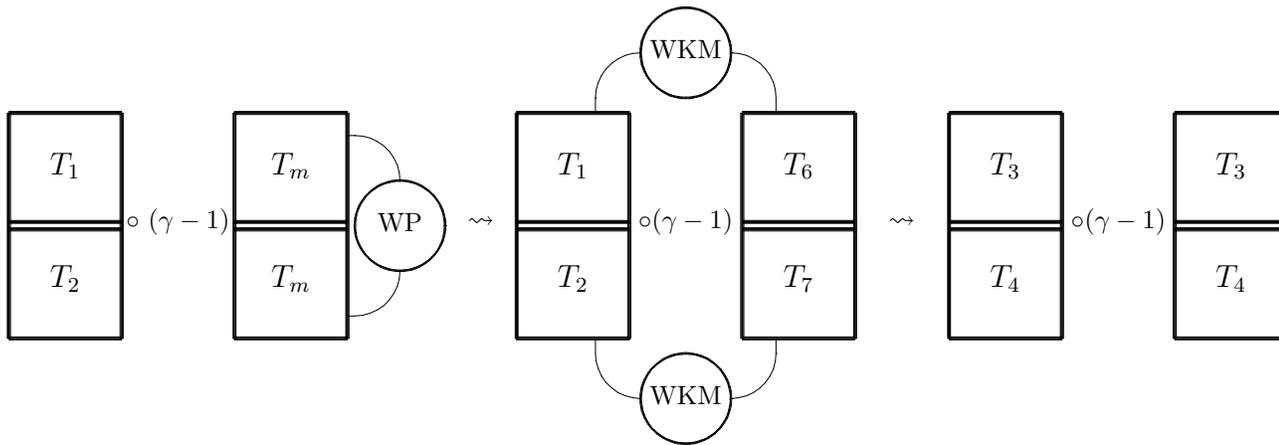
<sup>29</sup>Hier deutet sich an, daß das Verfahren A dem Problem noch nicht gut angepaßt ist.

$$\begin{aligned} \varepsilon \approx 0.7 : \quad & 1.9 < \frac{I(\alpha)}{I(\beta)} < 9, \\ \varepsilon \approx 0.9 : \quad & 3.2 < \frac{I(\alpha)}{I(\beta)} < 5. \end{aligned}$$

**Anpassung des Rückpulverfahrens an die vorgegebenen Prozesse**

Da der Betrieb nicht idealer Maschinen irreversibel ist, ist das Ergebnis der experimentellen Approximation von  $\gamma$  nicht wie bei Carnotmaschinen unabhängig von der Art und Weise des Vorgehens. Man kann vielmehr hoffen, durch geschickten Einsatz mit gleichen Maschinen bessere Ergebnisse zu erzielen. Verfahren *A* hat den Vorteil, allgemein, d.h. unabhängig von den vorgegebenen Anfangs- und Endtemperaturen, anwendbar zu sein. Dieser Vorteil muß allerdings mit dem Umstand bezahlt werden, daß nur relativ grobe Abschätzungen möglich sind. Bessere Ergebnisse können erzielt werden, wenn man die Rückpulverfahren speziell an die zu untersuchenden Prozesse anpaßt.

Der Wunsch, ein Verfahren zu finden, das für  $\varepsilon \rightarrow 0$  in das in Abb. 5.11 b (S. 92) veranschaulichte Verfahren übergeht, und der Versuch, die auftretenden Temperaturunterschiede möglichst klein zu halten<sup>30</sup>, führen auf folgendes **Verfahren B** (Abb. 5.15):

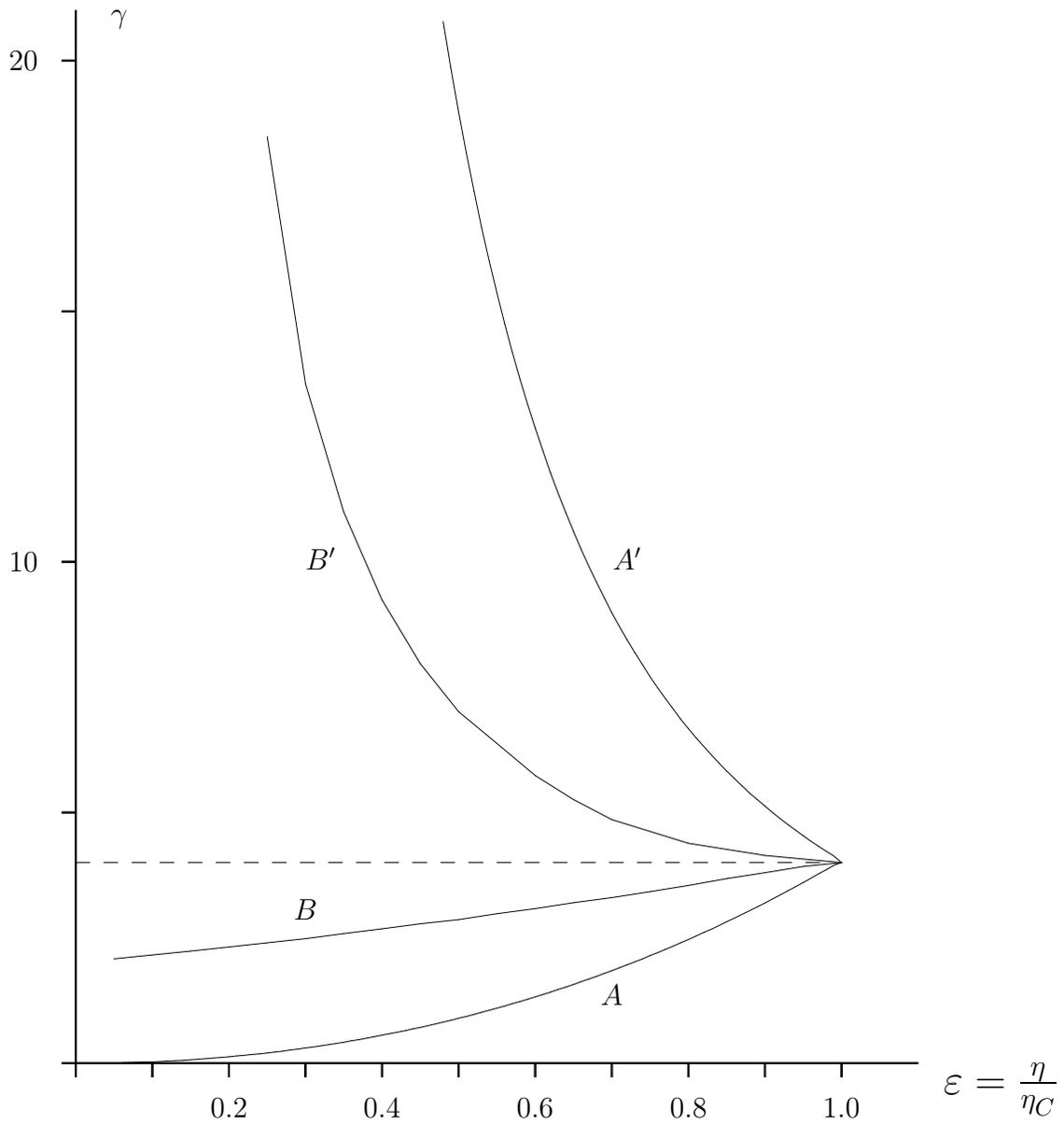


**Abbildung 5.15:** An die Prozesse  $\alpha$  und  $\beta$  (s. Abb. 5.9) angepasstes Rückpulverfahren ( $\alpha \Rightarrow \beta$ ) mit realen Maschinen (nähere Erläuterungen im Text).

**1. Schritt**

Die WP arbeitet so lange zwischen den Körpern mit der Anfangstemperatur  $T_m$ , bis sich die Temperaturen  $T_6$  und  $T_7$  eingestellt haben. Dabei hängen  $T_m$ ,  $T_6$  und  $T_7$  gemäß (5.5.9) (mit  $\gamma = 1$ ) miteinander zusammen:

<sup>30</sup>Beide Intenitionen können einzeln zu noch anderen Verfahren führen, deren Ergebnisse jedoch zwischen denen von Verfahren *A* und *B* liegen.



**Abbildung 5.14:** Approximation des Irreversibilitätsverhältnisses  $\gamma$  für die Prozesse  $\alpha$  und  $\beta$  (Abb. 5.9) mit realen WKM und WP: Mit einer Maschine des Wirkungsgrades  $\eta = \varepsilon\eta_C$  kann der Bereich möglicher Werte mit den Verfahren A (Abb. 5.10, S. 91) und B (Abb. 5.15, S.98) auf das Intervall zwischen den beiden zugehörigen Kurven eingeschränkt werden.

$$T_6 = \frac{1-\varepsilon}{1+\varepsilon}T_7 + \frac{2\varepsilon}{1+\varepsilon}T_m \left(\frac{T_7}{T_m}\right)^{-\frac{1}{\varepsilon}} \quad (5.5.13)$$

$T_6$  und  $T_7$  werden so gewählt, daß sich im 2.Schritt die gewünschten Endtemperaturen einstellen (s. (5.5.14) und (5.5.15)).

## 2. Schritt

Die WKM arbeitet solange zwischen den Körpern mit den Anfangstemperaturen  $T_1$  und  $T_6$  bzw.  $T_2$  und  $T_7$ , bis sich die Temperaturen bei  $T_3$  bzw.  $T_4$  ausgeglichen haben. Für den Zusammenhang zwischen  $T_1$ ,  $T_6$  und  $T_3$  ((5.5.6) mit  $\gamma \rightarrow \gamma - 1$ ) bzw.  $T_2$ ,  $T_7$  und  $T_4$  ((5.5.6) mit  $\gamma \rightarrow \frac{1}{\gamma-1}$ ) gilt:

$$T_3 = \left( \frac{\gamma-1+\varepsilon}{\gamma} \frac{T_6}{T_1} + \frac{1-\varepsilon}{\gamma} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma-1+\varepsilon}} T_1 \quad (5.5.14)$$

$$T_4 = \left( \frac{1+\varepsilon(\gamma-1)}{\gamma} \frac{T_2}{T_7} + \frac{(\gamma-1)(1-\varepsilon)}{\gamma} \right)^{\frac{1}{1+\varepsilon(\gamma-1)}} T_7 \quad (5.5.15)$$

Auch die Ergebnisse dieses Verfahrens sind in Abb. 5.14 dargestellt<sup>31</sup>. Sie sind deutlich besser als die von Verfahren A, d.h. mit derselben Maschine läßt sich das Irreversibilitätsverhältnis besser approximieren. So ergibt sich hier z.B. für

$$\begin{aligned} \varepsilon \approx 0.5 : \quad & 2.9 < \frac{I(\alpha)}{I(\beta)} < 8, \\ \varepsilon \approx 0.7 : \quad & 3.3 < \frac{I(\alpha)}{I(\beta)} < 5, \\ \varepsilon \approx 0.9 : \quad & 3.8 < \frac{I(\alpha)}{I(\beta)} < 4.3. \end{aligned}$$

Insbesondere ergibt dieses Verfahren für  $\varepsilon \rightarrow 0$  noch  $\frac{I(\alpha)}{I(\beta)} \geq 2$ .

---

<sup>31</sup>Das entsprechende Programm berechnet  $\gamma$  in folgenden Schritten:

1. iterative Berechnung von  $T_7$  nach (5.5.15),
2. Berechnung von  $T_6$  nach (5.5.13),
3. Berechnung von  $T_3'$  nach (5.5.14),
4. iterative Wiederholung der Schritte 1-3 mit verschiedenen Werten für  $\gamma$ , bis nach Schritt 3  $T_3' = T_3$  gilt.

**Zusammenfassung**

Soll das Irreversibilitätsverhältnis zweier Temperaturlausgleichsvorgänge durch einen Rückspulprozeß mit einer Wärmekraftmaschine und einer Wärmepumpe gemessen werden, so ist das Intervall, auf das der Wert eingeschränkt werden kann, nicht nur abhängig vom Wirkungsgrad der Maschinen – je kleiner der Wirkungsgrad, desto größer die Meßunsicherheit –, sondern bei nicht idealen Maschinen auch von der Art und Weise ihres Einsatzes: Es kann zwar ein Verfahren (A) angegeben werden, das auf alle Kombinationen von Anfangs- und Endtemperaturen anwendbar ist. Dieses Verfahren liefert aber i.a. schlechtere Ergebnisse als solche, die auf die konkreten Bedingungen zweier vorgegebener Prozesse abgestimmt sind.

Allerdings machen die mit dem Verfahren B erzielten Ergebnisse deutlich, daß bei Temperaturlausgleichsvorgängen schon grobe Abschätzungen experimentell relativ schwierig sind. So sind z.B. für eine Approximation des Wertes 4 durch das Intervall (2.9, 8.0) bereits Maschinen erforderlich, deren Wirkungsgrad bei allen auftretenden Temperaturen halb so groß ist wie der einer Carnotmaschine.



# Kapitel 6

## Eichung der Entropie

In Kapitel 5 hat sich ein enger Zusammenhang zwischen der Irreversibilität eines Vorganges, der Größe des mit ihm verbundenen Energieumsatzes und der Temperatur, bei der er abläuft, gezeigt. Die Beziehung zwischen diesen drei Größen wird in diesem Kapitel zur Eichung der Entropie herangezogen. Bisher können nämlich der Irreversibilität eines Vorganges noch keine Größenwerte zugeordnet werden, da noch keine Entscheidungen über den Einheitsprozeß und die Dimension<sup>1</sup> der Irreversibilität getroffen worden sind. Die Problematik der Einheiten und Dimensionswahl bei physikalischen Größen wird z.B. diskutiert in Arbeiten von FLEISCHMANN 1959 ([39]) und DÖRING 1954 und 1957 ([28], [29]) (vgl. auch BACKHAUS et al. 1979 ([2])). In diesem Kapitel werden lediglich die Größe des mit diesen Wahlmöglichkeiten verbundenen Freiraumes aufgezeigt und die damit verbundenen didaktischen Möglichkeiten angedeutet.

### 6.1 Thermodynamische Temperatur

Aus den in Kapitel 5 mit Hilfe der Erfahrung der Unumkehrbarkeit von Dissipations- und Wärmeleitungsprozessen gewonnenen Aussagen über die Irreversibilität kann auf folgende Eigenschaften der Entropie geschlossen werden:

1. Die Entropie eines nichtmechanischen Systems ist eine konvex anwachsende Funktion seiner Energie (s. 5.2.4).
2. Die Entropieänderung eines Wärmebades ist proportional zur zugeführten Energie

$$\Delta S_{WB} = c(\vartheta)\Delta U \quad (6.1.1)$$

---

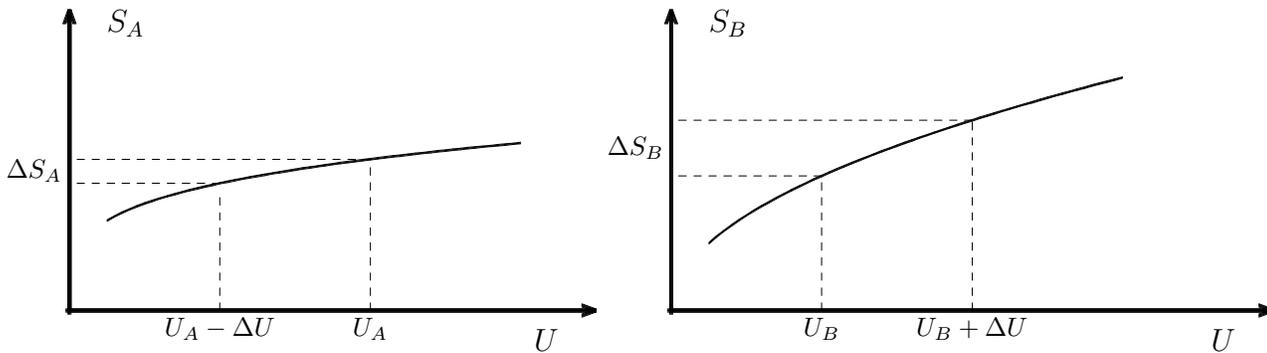
<sup>1</sup>Die Frage der Dimension wurde in den Kapiteln 3 und 4 durch die Formulierung des Metrisierungsverfahrens (G) (S. 35) übergangen, um die dortige Diskussion nicht zusätzlich zu belasten.

(s. (5.2.1)). Dabei ist die Proportionalitätskonstante eine monoton fallende Funktion der Temperatur  $\vartheta$  des Wärmeades (vgl. (5.2.2)):

$$\vartheta_A > \vartheta_B \iff c(\vartheta_A) < c(\vartheta_B) \quad \text{oder}$$

$$\frac{1}{\vartheta_A} < \frac{1}{\vartheta_B} \iff \frac{\Delta S_{WB_A}}{\Delta U_A} < \frac{\Delta S_{WB_B}}{\Delta U_B} \quad (6.1.2)$$

Daß eine (6.1.2) entsprechende Beziehung auch für beliebige nichtmechanische Systeme gilt, kann man sich folgendermaßen überlegen: Bei der Wärmeleitung zwischen zwei Körpern  $A$  und  $B$  unterschiedlicher Temperatur ( $\vartheta_A > \vartheta_B$ ) wächst die Entropie  $S_B$  von  $B$  aufgrund der Energieerhöhung um  $\Delta U$ , während die Entropie  $S_A$  von  $A$  wegen der entsprechenden Energieabgabe abnimmt. Da der gesamte Vorgang irreversibel ist, muß der Zuwachs von  $S_B$  größer sein als die Abnahme von  $S_A$ . Daraus folgt, da diese Überlegung für beliebigen Energieumsatz gilt, daß die Steigung von  $S_B$  größer ist als die von  $S_A$  (siehe Abb. 6.1).



**Abbildung 6.1:** Durch Wärmeleitung zwischen zwei Körpern  $A$  und  $B$  unterschiedlicher Temperatur ( $\vartheta_A > \vartheta_B$ ) hervorgerufene Entropieänderungen

In Anlehnung an (6.1.2) kann das Ergebnis auch folgendermaßen geschrieben werden:

$$\boxed{\frac{1}{\vartheta_A} < \frac{1}{\vartheta_B} \iff \left. \frac{\partial S_A}{\partial U} \right|_{U_A} < \left. \frac{\partial S_B}{\partial U} \right|_{U_B}} \quad (6.1.3)$$

Es besteht also ein monotoner Zusammenhang zwischen der reziproken – mit Hilfe irgendeiner Substanz definierten – empirischen Temperatur eines Körpers und dem

Ausdruck  $\frac{\partial S}{\partial U}$ . Deshalb ist es möglich<sup>2</sup>, folgendermaßen eine Temperatur, die sogenannte **thermodynamische Temperatur  $T$** , zu definieren:

$$\boxed{\frac{1}{T} := \frac{\partial S}{\partial U}} \quad (6.1.4)$$

Mit der Eigenschaft (6.1.3) wären viele andere Definitionen verträglich, z.B.

$$\frac{c_1}{T^*} + c_2 := \frac{\partial S}{\partial U}$$

mit eventuell dimensionsbehafteten Konstanten  $c_1$  und  $c_2$  (vgl. Abschnitt 6.3). Mit einer solchen Definition würde noch keine Aussage über die Dimension der beteiligten Größen gemacht. Durch (6.1.4) wird dagegen der Zusammenhang zwischen den Dimensionen festgelegt:

$$\dim(\text{Temperatur}) \cdot \dim(\text{Entropie}) = \dim(\text{Energie})$$

Die durch (6.1.4) eingeführte Temperatur ist ein Maß für die bei Energietransport- und -umwandlungsprozessen pro Energieeinheit auftretende Irreversibilität. Sie ist absolut in folgendem Sinne: Für die Definition empirischer Temperaturen werden Eigenschaften spezieller Stoffe benutzt: z.B. die Wärmeausdehnung von Quecksilber für die Celsius-Temperatur oder das asymptotische Verhalten realer Gase bei sehr kleinen Drucken für die ideale Gas-Temperatur. Die thermodynamische Temperatur eines Körpers ist dagegen die Ableitung seiner Entropiefunktion nach der Energie. Es wird also kein spezieller Körper ausgezeichnet.

Im einzelnen hat die thermodynamische Temperatur aufgrund der Definition und der dabei benutzten Eigenschaften der Entropie folgende Eigenschaften (vgl. z.B. CALLEN 1960 ([23], S. 37 ff)):

1. Im thermischen Gleichgewicht zwischen zwei Körpern würde jeder Energieaustausch zu einer Verringerung der Gesamtentropie führen:

$$\begin{aligned} 0 &= \delta S = \delta S_1 + \delta S_2 \\ &= \frac{\partial S_1}{\partial U_1} \delta U_1 + \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \delta U_2 = \left( \frac{\partial S_1}{\partial U_1} - \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right) \delta U_1 \\ \iff T_1 &= T_2 \end{aligned}$$

---

<sup>2</sup>Jede monoton wachsende Funktion von  $\vartheta$  ist wieder eine Temperatur.

Thermisches Gleichgewicht besteht also genau dann<sup>3</sup>, wenn die beiden Körper gleiche thermodynamische Temperatur haben. Wegen der Transitivität des Gleichheitszeichens ist die Relation „thermisches Gleichgewicht“ transitiv (0. Hauptsatz, vgl. S. 13).

2. Bei thermischem Kontakt zwischen Körpern unterschiedlicher Temperatur wird Energie (Wärme) zwischen beiden ausgetauscht. Die Definition wurde so getroffen, daß Energie vom Körper mit der höheren Temperatur zu dem mit der niedrigeren Temperatur fließt. Allein aufgrund des 0. und 1. Hauptsatzes ist es nicht möglich, die Temperatur als komparativen Begriff einzuführen<sup>4</sup>.
3. Für die Entropieänderung eines Wärmebades der Temperatur  $T$  gilt:

$$\Delta S_{WB} = \frac{\Delta U}{T} \quad (6.1.5)$$

4. Werden in der klassischen Darstellung der Thermodynamik Entropie und Temperatur mit Hilfe der Eigenschaften von Wärmekraftmaschinen konstruiert (s. Abschnitt 2.1), so kann hier umgekehrt aus den Eigenschaften der Entropie auf eine obere Schranke  $\eta_C$  für den Wirkungsgrad  $\eta$  einer zwischen zwei Wärmebädern der Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  ( $T_2 < T_1$ ) periodisch arbeitenden Wärmekraftmaschine geschlossen werden: Da die Entropie bei einem adiabatisch natürlichen Prozeß nicht abnimmt, gilt für jeden vollen Umlauf der WKM nämlich<sup>5</sup>:

$$\begin{aligned} 0 \leq \Delta S &= \Delta S_{WB_1} + \Delta S_{WB_2} = -\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \implies \\ \eta := \frac{-W}{Q_1} &= \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} =: \eta_C \end{aligned} \quad (6.1.6)$$

5. Ändert sich die Entropie eines Körpers allein aufgrund eines Energieaustausches mit der Umgebung, bei dem alle Deformationskoordinaten ihren Wert nicht ändern, d.h. aufgrund von Wärmeleitung, dann gilt

$$dS = \frac{dQ}{T}. \quad (6.1.7)$$

---

<sup>3</sup>Von Stabilitätsproblemen wird abgesehen.

<sup>4</sup>siehe Anmerkung 7, S. 13.

<sup>5</sup>Die Energieaustauschterme  $W$ ,  $Q_1$ ,  $Q_2$  werden wieder auf die WKM bezogen und positiv gezählt, wenn sie deren Energie vergrößern.

Die durch (6.1.4) definierte thermodynamische Temperatur entspricht also einer intuitiven Temperaturvorstellung und besitzt alle Eigenschaften der in Abschnitt 2.1 mit Hilfe von Wärmekraftmaschinen konstruierten Temperatur. Im Rahmen des hier vorgeschlagenen Vorgehens ist jedoch zunächst nicht klar, wie man sie messen kann, da Entropieänderungen i.a. schwierig zu bestimmen sind.

Prinzipiell ist es möglich, zur Messung reversible Energieumsetzungen zu benutzen, da dann die Temperaturbestimmung nach (6.1.6) auf Energiemessungen – im Falle idealer Gase sogar auf solche mechanischer Art – zurückgeführt werden kann.

Eine nicht nur prinzipielle Lösung des Problems ergibt sich folgendermaßen: Aufgrund der Allgemeinheit der Temperaturdefinition kann man jeden Körper als Thermometer benutzen, für den man die Energieabhängigkeit der Entropie kennt. Zur Bestimmung dieser Abhängigkeit muß entsprechend der hier entwickelten Begriffsbildung untersucht werden, wie oft eine Energieerhöhung eine andere Energieerhöhung desselben Körpers mit Hilfe eines mechanischen Systems zurückspulen kann. Entsprechende Experimente können mit beliebigen einfachen Systemen durchgeführt werden<sup>6</sup>. Im folgenden Abschnitt werden sie jedoch anhand eines idealen Gases theoretisch durchgespielt. Der Grund für diese Auszeichnung ist pragmatischer Natur: Im Falle idealer Gase kann den Meßergebnissen eine einfache analytische Form gegeben werden.

## 6.2 Bestimmung des Zusammenhanges zwischen Energie und Entropie bei idealen Gasen

Zur Bestimmung der Energieabhängigkeit der Entropie eines idealen Gases wird untersucht, wie oft eine isochore Temperaturerhöhung eines idealen Gases

$$\alpha_h = [a_0(\theta_0, V, n), a_h(\theta_h, V, n)]$$

eine als Standard benutzte ebensolche Temperaturerhöhung

$$\alpha_1 = [a_0(\theta_0, V, n), a_1(\theta_1, V, n)]$$

mit Hilfe eines mechanischen Prozesses  $\mu = [m_1, m_4]$  zurückspulen kann<sup>7</sup>:

$$\begin{array}{rcccl} & & \alpha_h & \Leftrightarrow & \gamma\alpha_1 \\ \Leftrightarrow & & \alpha_h \oplus \mu & \prec \succ & \gamma\alpha_1 \\ \Leftrightarrow & & a_0 \circ \gamma a_1 \circ m_1 & \leftrightarrow & a_h \circ \gamma a_0 \circ m_4 \end{array} \quad (6.2.1)$$

Wegen<sup>8</sup>

<sup>6</sup>Sie müssen allerdings verschiedene Temperaturen annehmen können:  $\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} < 0$ .

<sup>7</sup>siehe S. 57 f.

<sup>8</sup>siehe Abschnitt 4.3.2.

$$\begin{aligned}\gamma\alpha_1 &= [\gamma a_0, \gamma a_1] \\ &= [a_0(\theta_0, \gamma V, \gamma n), a_1(\theta_1, \gamma V, \gamma n)]\end{aligned}$$

wird also die Größe der Gasmenge bestimmt, die durch  $\alpha_h$  von  $\theta_1$  auf  $\theta_0$  abgekühlt werden kann:

Die Mengen  $n$  (System 1) und  $\gamma n$  (System 2) eines idealen Gases seien adiabatisch in einen Zylinder eingeschlossen. Durch ein mechanisches System  $M$  sei mittels eines beweglichen Kolbens das Volumen von System 1 (Anfangswert:  $V$ ) veränderbar, während das Volumen von System 2 ( $= \gamma V$ ) aufgrund einer starren Trennwand zwischen beiden konstant bleibt (Abb. 6.2).

### 1. Schritt

Die Systeme 1 und 2 sind durch eine adiabatische Wand getrennt. System 1 wird durch System  $M$  adiabatisch so weit komprimiert<sup>9</sup>, daß sich seine Temperatur auf  $\theta_1$  erhöht.

### 2. Schritt

Die Trennwand wird wärmedurchlässig gemacht. System 1 expandiert so weit, bis die Temperatur beider Systeme auf  $\theta_0$  abgenommen hat. System 2 erfährt dabei eine isochore Abkühlung, System 1 eine polytrope Expansion.

### 3. Schritt

Die Systeme 1 und 2 werden wieder adiabatisch getrennt und System 1 durch System  $M$  komprimiert, bis sich seine Temperatur auf  $\theta_h$  erhöht hat. Aus der Bedingung, daß Anfangs- und Endvolumen von System 1 übereinstimmen, ergibt sich unter Benutzung des 1. Hauptsatzes und der thermischen Eigenschaften idealer Gase (siehe Anhang 2):

$$\gamma = \frac{\ln \frac{\theta_h}{\theta_0}}{\ln \frac{\theta_1}{\theta_0}} \quad (6.2.2)$$

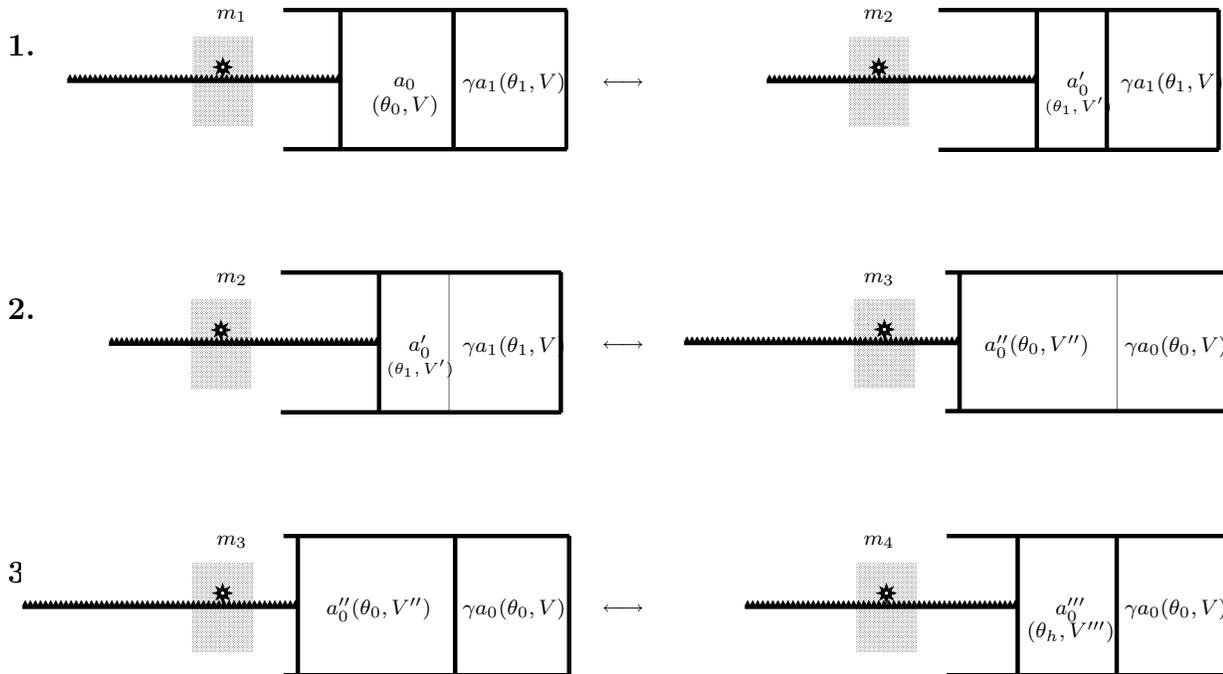
Nach (6.2.1) ist  $\gamma$  aber gerade das Irreversibilitätsverhältnis der beiden Prozesse:

$$\gamma = \frac{I(\alpha_h)}{I(\alpha_1)} =: \frac{I(\theta_0, \theta_h)}{I(\theta_0, \theta_1)} \quad (6.2.3)$$

Zusammengenommen ergibt sich also

$$\boxed{I(\theta_0, \theta) \sim \ln \frac{\theta}{\theta_0}} \quad (6.2.4)$$

<sup>9</sup>Alle Schritte werden reversibel durchgeführt.



**Abbildung 6.2:** Zurückspulen der Temperaturerhöhung von  $\theta_0$  auf  $\theta_1$  durch die Temperaturerhöhung von  $\theta_0$  auf  $\theta_h$  mit Hilfe eines mechanischen Systems:

1. Adiabatische Kompression von System 1
2. Isochore Abkühlung von System 2 und polytrope Expansion von System 1
3. Adiabatische Kompression von System 1

Zur Bestimmung der Energieabhängigkeit der Entropie bei Körpern, die keine Kopplung zwischen mechanischen und thermischen Eigenschaften besitzen (d.h. bei zerlegbaren Systemen, vgl. FALK et al. 1976 ([36], §10)), kann die irreversible Temperaturänderung z.B. mit Hilfe eines beliebigen Gases erreicht werden.<sup>10</sup> Man hat dann eine zwischen endlichen Körpern arbeitende Wärmekraftmaschine (siehe Abb. 6.3, S. 115). (6.2.2) ergibt sich dann aus der Bedingung, daß das Arbeitsgas am Gesamtprozeß nicht beteiligt sein, die WKM also einen Zyklus durchlaufen haben soll. Die Verbindung zur klassischen Entropieeinführung wird bei diesem Verfahren noch offensichtlicher, der Zusammenhang mit dem Rückspulkonzept ist jedoch bei obiger Argumentation deutlicher.

Aus (6.2.4) kann nun direkt auf den Zusammenhang zwischen Energie und Entropie bei idealen Gasen geschlossen werden:

<sup>10</sup>In diesem Zusammenhang spricht JOB 1976 ([53]) von „Wärmespritze“ (gemeint ist: „Entropiespritze“).

$$\frac{\partial S}{\partial U} \sim \frac{\partial S}{\partial \theta} = \frac{dI(\theta_0, \theta)}{d\theta} \sim \frac{1}{\theta} \quad (6.2.5)$$

Das heißt nach (6.1.4) aber gerade:

Thermodynamische Temperatur und ideale Gas-Temperatur sind proportional zueinander: $T \sim \theta$	(6.2.6)
---	---------

Mit der Messung der idealen Gas-Temperatur eines Körpers (siehe z.B. ZEMANSKY 1968 ([94], S. 14 ff)) bestimmt man also – bis auf einen konstanten Faktor – auch seine thermodynamische Temperatur und gewinnt damit ein Maß für die Irreversibilität einer Energieänderung des Körpers.

### 6.3 Wahl von Maßstab und Dimension

Bevor die Einheit der Irreversibilität – und damit der Entropie – angegeben wird, soll zusammenfassend aufgezeigt werden, in welcher Hinsicht freie Entscheidungen in diese Wahl einfließen. Dabei wird die Möglichkeit deutlich, die Begriffsbildung mit Hilfe des Rückspulkonzeptes an verschiedene didaktische Intentionen anzupassen. Sie führt dann allerdings u.U. nicht zur Entropie, sondern zu anderen physikalischen Größen wie z.B. der in der Wärmetechnik verwendeten Exergie (siehe z.B. BAEHR 1978 ([10])).

Die Untersuchung von Dissipationsvorgängen ergab für deren Irreversibilität  $I_{Diss}$  (s. (5.2.2)):

$$I_{Diss} = c(\vartheta)W \quad (6.3.1)$$

Das Ergebnis des vorhergehenden Abschnitts war eine genauere Aussage über die Funktion  $c$ :

$$c(\theta) \sim \frac{1}{\theta} \quad \text{oder} \quad c(\theta) = \frac{c_1}{\theta} \quad (6.3.2)$$

Sollen die Irreversibilitäten natürlicher Prozesse additiv aus denen der Teilprozesse der beteiligten Systeme – hier des thermischen und des mechanischen Systems – zusammengesetzt werden,

$$I_{Diss} = I_{th} + I_{mech} \quad (6.3.3)$$

(s. Abschnitt 4.2), dann folgt aus den Eigenschaften mechanischer Systeme die Proportionalität zwischen der Irreversibilität mechanischer Zustandsänderungen  $I_{mech}$  und der mit ihnen verbundenen Energieänderung  $\Delta W_m$  (s. S. 55):

$$I_{mech} \sim \Delta W_m \quad \text{oder} \quad I_{mech} = c_2 \Delta W_m. \quad (6.3.4)$$

Damit ergibt sich<sup>11</sup>:

$$I_{Diss} = \left( \frac{c_1}{\theta} + c_2 \right) \Delta U_{th} + c_2 \Delta W_m \quad (6.3.5)$$

So gesehen müssen bei der Wahl der Einheit drei Entscheidungen getroffen werden: über die Zahlenwerte der Konstanten  $c_1$  und  $c_2$  und über die Dimension der Irreversibilität. Zum **Entropiebegriff** führen die folgenden Entscheidungen:

- $c_1 = 1$ ; hierdurch erhält die Irreversibilität – und damit die Entropie – zugleich die Dimension „Energie/Temperatur“.
- $c_2 = 0$ .

Die erste Festsetzung kann man z.B. durch die folgende Vereinbarung erreichen:

Die Einheit der Irreversibilität ist "1 Joule/Kelvin". Die Irreversibilität des Prozesses „Isotherme Dissipation von 273,16 J mechanischer Energie bei der Temperatur des Tripelpunktes von Wasser beträgt eine Einheit.

Aufgrund dieser Vereinbarung gilt über die Proportionalität zwischen idealer Gas-Temperatur und thermodynamischer Temperatur (6.2.6) hinaus deren zahlenmäßige Identität:

$$T = \theta \quad (6.3.6)$$

Zwischen den beiden Temperaturen braucht also nicht mehr unterschieden zu werden.  
Anmerkungen:

1. Obige Wahl der Einheit wird erst durch die Untersuchung des Zusammenhanges zwischen Irreversibilität, Energieänderung und Temperatur nahegelegt. Bei der Ausbildung könnte eventuell durch die vorherige Wahl einer (vorläufigen) Einheit, die in (6.3.6) eine von 1 verschiedene Proportionalitätskonstante zur Folge hätte, der begriffliche Unterschied zwischen den beiden Größen verdeutlicht werden.

<sup>11</sup>Wegen  $\Delta U_{th} + \Delta W_m = 0$  stimmen (6.3.1) und (6.3.5) überein.

2. Bei dem in dieser Arbeit vorgeschlagenen Vorgehen wird die Entropie wie eine Grundgröße eingeführt. Konsequenterweise müßte sie dabei eine eigene Basiseinheit (z.B. „1 Carnot“) erhalten. Die gemäß (6.1.4) definierte thermodynamische Temperatur hätte dann als abgeleitete Größe die Einheit „1 Joule/ Carnot“, und in (6.3.6) stünde noch eine dimensionsbehaftete Konstante mit Zahlenwert 1.
3. Wichtige didaktische Argumente sprechen dafür, neben der Energie auch die Entropie als Grundgröße zu behandeln (vgl. BACKHAUS et al. 1979 a.a.O.)<sup>12</sup>. Obige Überlegungen deuten an, daß das Rückspulkonzept diesbezüglich eine flexible Haltung ermöglicht: Die Entropie wird zunächst wie eine Grundgröße eingeführt; nach der Untersuchung des Zusammenhanges mit Energie und Temperatur kann sie jedoch zu einer abgeleiteten Größe gemacht werden, so daß am üblichen System von Grundgrößen nichts geändert zu werden braucht<sup>13</sup>. Durch ein solches Vorgehen erreicht man einen direkteren Bezug des Größensystems zur Erfahrungswelt des Menschen. Man nimmt allerdings das Auftreten zusätzlicher Naturkonstanten in Kauf, hier z.B. der Proportionalitätskonstanten zwischen idealer Gas-Temperatur und thermodynamischer Temperatur.

Die Wahl  $c_2 = 0$  führt u.a. zu folgenden Aussagen:

- Mit Energieänderung verbundene Prozesse mechanischer Systeme sind (adiabatisch) reversibel.
- Die Energieerhöhung eines thermischen Systems stellt – unabhängig von seiner Temperatur – einen (adiabatisch) irreversiblen Prozeß dar.

Diese Aussagen widersprechen dem ersten Augenschein, wenn die Beteiligung der Umgebung an dem Prozeß unauffällig ist:

- Ein Schwungrad kommt zwar „von allein“ zur Ruhe, setzt sich aber nicht „von allein“ wieder in Bewegung.
- Eine Tasse heißen Kaffees kühlt sich „von allein“ ab, während sich kalter, d.h. sich auf Umgebungstemperatur befindender, Kaffee nicht „von allein“ erwärmt.

Ähnliche Widersprüche zwischen Anschauung und physikalischer Aussage treten auf, wenn man versucht, mit Hilfe des Rückspulkonzeptes der Sprechweise vom „Wert der Energie“ physikalische Aussagekraft zu geben (siehe SCHLICHTING et al. 1980 ([71])):

---

<sup>12</sup>Es ist sogar möglich, durch Energie und Entropie Masse und Temperatur als Grundgrößen zu ersetzen, da die Dimension der Größen Länge, Zeit, Masse, Stromstärke und Temperatur, die dem gesetzlich vorgeschriebenen Einheitensystem zugrundeliegen, eine Basis der freien Abelschen Gruppe aller Dimensionen bilden.

<sup>13</sup>Ein ähnliches Verfahren wird häufig beim Kraftbegriff angewendet.

Bei Energietransport- oder -umwandlungsvorgängen ist die Identifizierung der Wertminderung mit der Irreversibilität (d.h. mit dem Entropiezuwachs) naheliegend<sup>14</sup>. Ihre Übertragung auf die beteiligten Körper – bzw. die in ihnen gespeicherte Energie – ist jedoch problematisch. Sie hätte nämlich z.B. nachstehende Aussagen zur Folge:

- Ein rotierendes Schwungrad ist (energetisch) genau so viel Wert wie ein ruhendes – nämlich gar nichts!
- Die Erwärmung von Kaffee führt zur Verminderung seines Wertes.

Solche Widersprüche und die Intention, eine physikalische Größe zu entwickeln, die sich möglichst eng auf intuitive (energetische) Wertvorstellungen bezieht, könnten eventuell andere Festsetzungen der Konstanten nahelegen:

- $c_1 = \theta_U$  (= Umgebungstemperatur<sup>15</sup>); hierdurch erhält die Irreversibilität die Dimension „Energie“.
- $c_2 = -1$ .

Diese Setzungen führen, wenn man  $I$  als Irreversibilität oder als Wertminderung interpretiert, zu Aussagen, die in mancher Hinsicht der ersten Anschauung besser entsprechen:

- Energieverminderung eines mechanischen Systems ist irreversibel (bzw. mit Wertminderung verbunden).
- Abkühlung eines thermischen Systems ist irreversibel (bzw. mit Wertminderung verbunden), solange seine Temperatur größer als die der Umgebung ist. Bei kälteren Systemen gilt dasselbe für die Erwärmung.

Selbstverständlich führt die Konzeption des Zurückspulens mit diesen Setzungen nicht – bzw. nicht direkt – zum Entropiebegriff. Daß mit ihnen die durch

$$\Delta E := -I \tag{6.3.7}$$

definierte Größe mit einer anderen bekannten Größe übereinstimmt, sei noch kurz angedeutet:

- Für die Energieänderung eines mechanischen Systems gilt

$$\Delta E_m = \Delta W_m. \tag{6.3.8}$$

---

<sup>14</sup>Auch die thermodynamische Temperatur kann als ein Maß für den Wert von Energie aufgefaßt werden (siehe z.B. FALK 1977 ([38]).

<sup>15</sup>In vielen Fällen stellt  $\theta_U = 288K$  einen guten Wert dar.

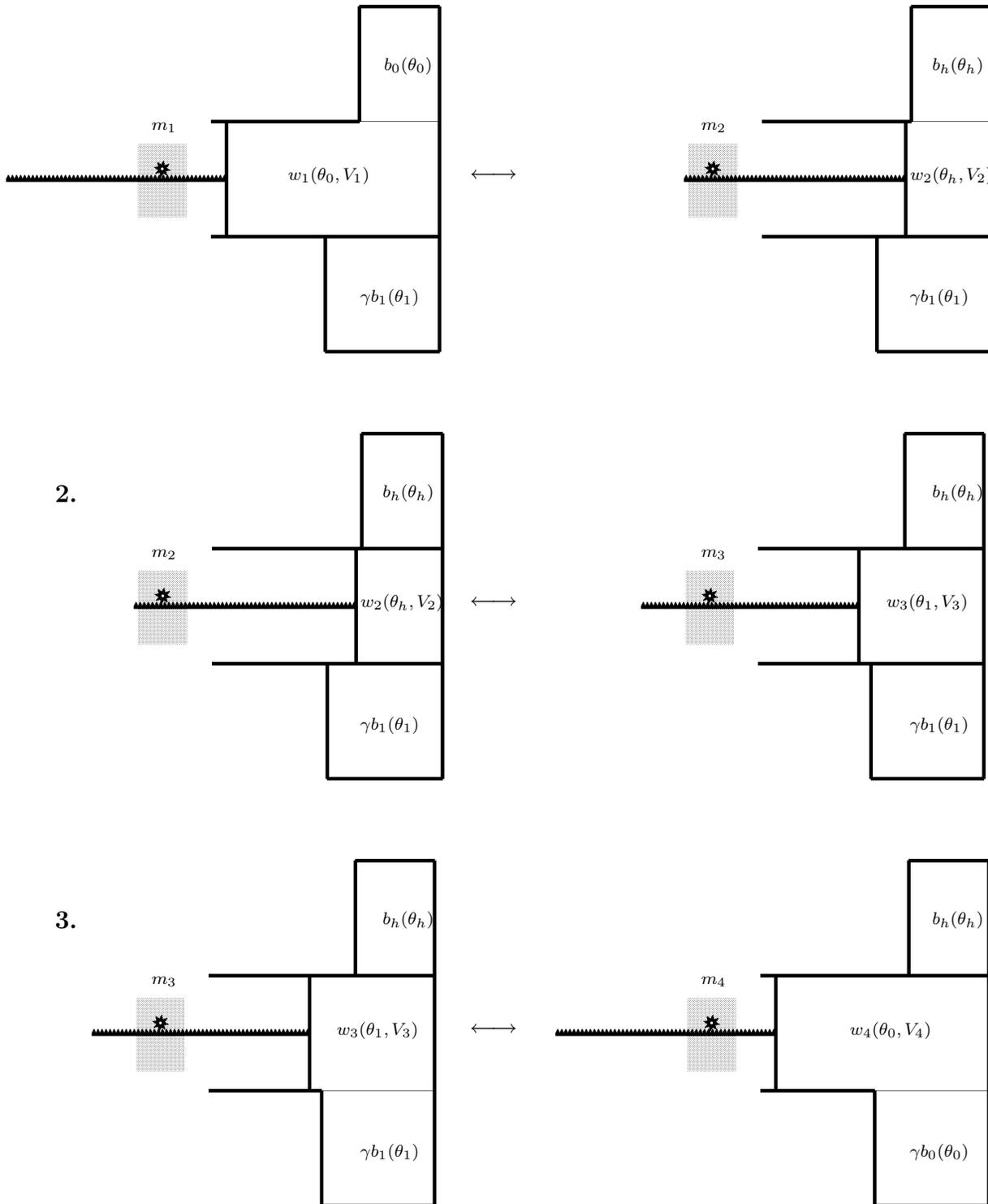
- Wird die Energie eines thermischen Systems der Temperatur  $\theta$  ( $> \theta_U$ ) durch Wärmezufuhr um  $\Delta U$  erhöht, dann gilt für dieses System

$$\Delta E_{th} = \frac{\theta - \theta_U}{\theta} \Delta U. \quad (6.3.9)$$

$\Delta E_{th}$  ist also der Bruchteil der Energieänderung, der bei Benutzung der Umgebung als Kühlsystem maximal in Arbeit verwandelt werden kann (vgl. (6.1.6)).

Die Definition (6.3.7) führt also mit den Setzungen  $c_1 = \theta_U$  und  $c_2 = -1$  zum Begriff der **Exergie**, der in der Technik als Maß für die Nützlichkeit von Energie verwendet wird und den Teil der Energie eines Systems darstellt, der maximal in Arbeit verwandelt werden kann, indem das System in den Zustand übergeht, in dem es sich im Gleichgewicht mit der Umgebung befindet (Umgebungszustand).

Die Untersuchung der Frage, welche Wahl der Konstanten in (6.3.5) bei gegebenen Voraussetzungen und Intentionen den größten Ausbildungserfolg verspricht, würde über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen. Hier sollten nur die Setzungen, die in den Entropiebegriff eingehen, hervorgehoben und aufgezeigt werden, daß die Konzeption des Zurückspulens nicht nur die Einführung der Entropie ermöglicht, sondern auch an andere Intentionen angepaßt werden kann.



**Abbildung 6.3:** Zyklus einer Wärmekraftmaschine zwischen endlichen Körpern mit den Anfangstemperaturen  $\theta_0$  und  $\theta_1$  und den Endtemperaturen  $\theta_h$  und  $\theta_0$

1. Isochore Erwärmung von System 1 und isotope Kompression des Arbeitsgases W
2. Adiabatische Expansion des Arbeitsgases W
3. Isochore Abkühlung von System 2 und isotope Expansion des Arbeitsgases W



# Kapitel 7

## Vorschläge zur Behandlung der Entropie in der Schule

Bevor in diesem abschließenden Kapitel die Vorschläge für die Einführung oder die Vorbereitung des Entropiebegriffes in der Schule etwas konkretisiert werden, sollen die Gründe, die für die Behandlung entsprechender Phänomene in der Schule und die Bevorzugung des Rückspulkonzeptes dabei sprechen, noch einmal thesenartig zusammengefaßt werden:

- Die Entropie beschreibt die auffällige Einseitigkeit in der Ablaufrichtung fast aller direkt erfahrener Vorgänge.
- Sie ist deshalb geeignet, dem Energiebegriff die „Weltfremdheit“ zu nehmen. Diese beruht darauf, daß die meist ausschließlich betonte Erhaltungseigenschaft der Energie im Widerspruch zur Unumkehrbarkeit natürlicher Vorgänge zu stehen scheint.
- Die Thematisierung dieses Aspektes befähigt Schüler, aktuelle Energie- und Umweltprobleme besser zu verstehen und sich eigene begründete Meinungen dazu zu bilden.
- Das Rückspulkonzept ist zur Systematisierung dieser Erfahrungen besonders geeignet, weil dadurch
  - dem interdisziplinären Charakter des betrachteten Aspektes Rechnung getragen werden kann,
  - physikalische Idealisierungen wie Reversibilität und Adiabasis zunächst nicht eingeführt werden müssen,
  - die Begriffsbildung analog wird zur Einführung anderer extensiver Grundgrößen durch ein sogenanntes Meßverfahren und
  - mathematische Probleme weitgehend vermieden werden. Dadurch wird

- ein kontinuierlicher Übergang von der qualitativen zur quantitativen Beschreibung und damit eine Anpassung an verschiedene kognitive Entwicklungsstufen ermöglicht.

Dieser letzte Gesichtspunkt wird im folgenden Abschnitt noch näher ausgeführt, bevor ein Argumentationsgang vorgeschlagen wird, der z.T. mit Schülern der Sekundarstufe I erarbeitet werden kann.

## 7.1 Anpassung des Argumentationsniveaus an den jeweiligen Adressatenkreis

In der *Sekundarstufe I* bietet sich ein Ansatzpunkt für die Untersuchung der Unumkehrbarkeit von Vorgängen bei der Einführung eines allgemeinen Energiebegriffes. Das Rückspulkonzept kann dort der Systematisierung des Eindrucks von der „Entwertung der Energie“ dienen (siehe Abschnitt 7.2). Wegen der Beschränkung der Aufmerksamkeit auf Energieaustauschprozesse<sup>1</sup> kann auf die Erweiterung des Rückspulkonzeptes auf adiabatische Prozesse verzichtet werden. Die Entropie als Zustandsgröße tritt deshalb noch nicht auf.

Der Schwerpunkt liegt auf der Einübung einer entsprechenden Sichtweise und der Erarbeitung von Schlußfolgerungen. Dabei ist der Leitgedanke, daß die „Verschwendung“ im (alleinigen) Ablauf von irreversiblen Prozessen darin liegt, daß man diese Prozesse auch hätte „nutzen“ können, um etwas zu bewirken, was allein nicht passiert. Die Beispiele können zunächst allen Erfahrungsbereichen entstammen; es kommt dabei mehr auf Anschaulichkeit an als darauf, daß bereits alle beteiligten Systeme überblickt werden. Es soll ein Eindruck davon entstehen, daß Rückspulvorgänge zwischen den verschiedensten Prozessen vorkommen. Eine gute Übung besteht darin, früher behandelte Energieumwandlungsketten als Rückspulketten interpretieren zu lassen (vgl. Abb. 7.1, S. 124).

Die Präzisierung des Konzeptes soweit, daß deutlich wird, daß es sich um eine Beziehung zwischen Zustandspaaren handelt, ist relativ schwierig, da dabei gelernt werden muß, alle beteiligten Systeme zu identifizieren und eventuell nicht beteiligte Systeme formal mit einzubeziehen (vgl. z.B. S. 47 f)<sup>2</sup>. Dieser Schritt wird sicher nicht allen Schülern der Sekundarstufe I möglich sein. Eventuell kann man sich dann auf grob qualitative Aussagen

---

<sup>1</sup>Das sind mögliche Prozesse im Sinne von Abschnitt 4.3.1.

<sup>2</sup>Diese Schwierigkeiten auf der anschaulichen Ebene können evtl. vermieden werden durch eine Abänderung der Begriffsbildung: Die Bedingung der Isolierung bei natürlichen Prozessen wird fallengelassen und stattdessen „die Umgebung“ stillschweigend als beteiligtes System zugelassen. Eine Zustandsänderung eines Systems hieße dann „selbständig“, wenn sie „von allein“ (d.h. nur in Kontakt mit der Umgebung) ablaufen kann. Dann könnte z.B. die Erwärmung eines Körpers durch Wärmeleitung direkt als Rückspulvorgang zwischen selbsttätigen Prozessen betrachtet werden. Allerdings tauchen dann später Schwierigkeiten auf, da nicht immer klar ist, was „die Umgebung“ ist. Die Begriffsbildung wäre auch von vornherein auf den Exergiebegriff ausgerichtet (vgl. Abschnitt 6.3).

beschränken etwa in der Form, daß mit Hilfe des Rückspulkonzeptes Folgerungen über den Wert von Energieformen<sup>3</sup> gezogen werden. Auf jeden Fall wird allein mit der Thematisierung der Unumkehrbarkeit von Vorgängen dem Eindruck der Weltfremdheit des Energiebegriffes und den davon ausgehenden Schwierigkeiten bei seinem Erwerb entgegengewirkt, da deutlich wird, daß dieser Aspekt nicht im Widerspruch zur Energieerhaltung steht und in der Physik nicht verdrängt zu werden braucht, sondern daß es Möglichkeiten zu seiner Beschreibung gibt.

Die Verschärfung des Rückspulkonzeptes wird durch die Behandlung „bereinigter“ Phänomene, z.B. von Dissipations- und Wärmeleitungsvorgängen, erleichtert. Dabei wird die Energieentwertung zu einem *komparativen Begriff*. Er ermöglicht Aussagen über die Temperaturabhängigkeit der mit solchen Vorgängen verbundenen Entwertung, aus denen sich Anregungen zum Energiesparen, z.B. durch Vergleich verschiedener Heizungssysteme, ergeben.

Mit dieser Stufe der Begriffsbildung wird man sich in den meisten Fällen in der Sekundarstufe I zufrieden geben, da die Erweiterung des Entwertungskonzeptes auf die an den Prozessen beteiligten Systeme problematisch ist (vgl. Abschnitt 6.3). Die Erweiterung zu einem *metrischen Begriff* durch die Additivitätsforderung ist intuitiv naheliegend, da der Begriff des Wertes auch umgangssprachlich additiv bezüglich der Vereinigung von Gegenständen ist. Sie hat aber nur dann Sinn, wenn mit ihr auch weiter gearbeitet wird.

Über die bereits besprochene Verschärfung der Unumkehrbarkeit zu einer Eigenschaft von Zustandsänderungen hinaus kann der komparative Begriff spätestens in der *Sekundarstufe II* zu einem quantitativen Begriff und schließlich zu einer *Zustandsgröße* erweitert werden. Danach bieten sich insbesondere die genauere Untersuchung des Zusammenhanges mit der Temperatur und, darauf aufbauend, die Einführung der thermodynamischen Temperatur an. Ausgehend von der quantitativen Behandlung von Wärmekraftmaschinen und Wärmepumpen kann anschließend die Energieproblematik analysiert werden. Einzelheiten richten sich nach dem Vorwissen der Schüler:

- Ist die Thermodynamik von Gasen – zumindest qualitativ – bereits behandelt, das Entwertungskonzept in der Sekundarstufe I aber noch nicht erarbeitet worden, kann die Begriffsbildung eventuell gleich mit dem „adiabatischen Zurückspulen“ (s. S. 57 f) beginnen. Dadurch wird der Übergang zur Entropie erleichtert.
- Wenn ideale Gase nicht quantitativ behandelt werden sollen, z.B. weil die mathematischen Voraussetzungen fehlen, kann die Möglichkeit der Identifizierung der thermodynamischen mit der Kelvin-Skala (die meist aus der Sekundarstufe I bekannt ist) durch geeignete Wahl der Einheit für die Irreversibilität als Information gegeben werden.

---

<sup>3</sup>Danach hätten mechanische und elektrische Energie den höchsten Wert und Wärme einen Wert, der mit der Temperatur abnimmt, bei der sie abgegeben wird. Die chemische Energie nähme eine Mittelstellung ein, die sich evtl. nach der erreichbaren Flammentemperatur richtet.

- Die Thematisierung wissenschaftstheoretischer Probleme hängt von den Interessen und Fähigkeiten der Schüler und von der Zielsetzung des betreffenden Kurses ab. Auf jeden Fall sollten die wichtigsten empirischen Voraussetzungen herausgearbeitet werden.

Wann und wo (d.h. ob im Fach Physik oder im Chemieunterricht) die enge Verbindung zur chemischen Thermodynamik aufgezeigt wird, hängt insbesondere von Absprachen innerhalb des Lehrerkollegiums ab; Ansatzpunkte dafür gibt es sowohl in der Sekundarstufe I als auch in der Sekundarstufe II.

## 7.2 Präzisierung der Vorstellung von der „Energieentwertung“ mit Hilfe des Rückspulkonzeptes

In der Mechanik ist es relativ schwierig und nur mit Hilfe recht künstlicher Experimente und aufgrund von Abstraktionen möglich, in Schülern die Vorstellung von der Energieerhaltung entstehen zu lassen: Zu sehr spricht die Erfahrung gegen die Gültigkeit von Aussagen wie:

- Ein Pendelkörper erreicht immer wieder seine Ausgangshöhe.
- Ein sich selbst überlassener Körper ändert seine Geschwindigkeit nicht.
- Körper fallen mit ständig wachsender Geschwindigkeit. Die Fallbeschleunigung ist unabhängig von Gewicht und Gestalt der Körper.
- Die Endgeschwindigkeit eines von einer Rampe rollenden Körpers hängt nur von der Anfangshöhe ab, nicht aber von der Neigung der Rampe.

Die Vorstellung von der Energieerhaltung wird durch die Behandlung eines nicht auf die Mechanik beschränkten Energiekonzeptes erleichtert. Dann kann nämlich aus dem scheinbaren Widerspruch zwischen obigen Aussagen und der Erfahrung auf das Auftreten anderer Energieformen geschlossen werden. Allerdings drängt sich Schülern, selbst wenn sie sich an diese wegen der Größe des mechanischen Wärmeäquivalents nicht immer anschauliche Schlußweise gewöhnt haben, der Eindruck auf, daß auf diese Weise nur die Hälfte der Wahrheit erfaßt wird: Ganz offensichtlich ist doch in solchen Fällen mit der nach dem Vorgang auftretenden Wärme entweder gar nichts, oder zumindest sehr viel weniger anzufangen als vorher<sup>4</sup>:

- Die geringe Erwärmung des Wassers hinter einem ungezähmten Wasserfall kann man praktisch zu gar nichts nutzen, während man mit der ursprünglichen Höhenenergie des Wassers Turbinen betreiben und damit über Generatoren elektrische Energie erzeugen könnte.

---

<sup>4</sup>Ein Teil der Argumente und Beispiele wird in Anlehnung an SCHLICHTING et al. 1980 formuliert.

- Beim Autofahren wird ständig Benzin verbraucht, dessen Energie letztlich an die Umgebungsluft abgegeben wird, in der Regel ohne dort eine meßbare Temperaturerhöhung zu bewirken.
- Die beim Temperatenausgleich zwischen heißem Wasser und Umgebungsluft an letztere abgegebene Energie kann nicht mehr genutzt werden.

Die Vorstellung von der Energieerhaltung kann sich deshalb nur dann in den Köpfen der Schüler festsetzen, wenn gleichzeitig dem Aspekt des „Verbrauches“, bzw. der „Entwertung“, der aus solchen Phänomenen spricht, Rechnung getragen wird. Dabei muß zunächst deutlich werden, daß Erhaltung und Verbrauch sich nicht widersprechen, sondern gewissermaßen *komplementäre Aspekte derselben Erfahrung* wiedergeben.

In anderen lebensweltlichen Zusammenhängen ist dies durchaus vertraut:

- Der Wert empfindlicher Gegenstände (z.B. Autos oder Schallplattensammlungen) sinkt in der Regel schnell, obwohl sich an ihrer Menge nichts ändert.
- Für Leitungswasser muß bezahlt werden, obwohl jeder Haushalt ebenso viel Wasser – allerdings verschmutzt – wieder abgibt, wie er aufnimmt.

Zunächst haftet jedoch dem Begriff der Entwertung noch viel Subjektivität an:

- Für jemanden, der Kartoffeln kochen möchte, ist die Abkühlung von Wasser von  $100^{\circ}\text{C}$  auf  $40^{\circ}\text{C}$  mit Wertverlust verbunden. Ein Mensch, der baden möchte, kann darüber aber durchaus anders denken.
- Viele Beispiele sprechen dafür, Reibungsvorgängen eine Wertminderung zuzuordnen. Wird aber nicht z.B. beim Abbremsen eines Autos vor einem Hindernis eine schädliche in eine unschädliche – d.h. aber: wertvollere! – Energieform verwandelt?

Um aber die Entwertung zu einem physikalischen Begriff machen zu können, muß sie eine von subjektiven Einschätzungen unabhängige Bedeutung erhalten. Eine Möglichkeit dazu kann ausgehend von obigen Beispielen erarbeitet werden:

- Ein Mensch, der baden will und über Wasser der Temperatur  $100^{\circ}\text{C}$  verfügt, ist besser dran als einer, der Kartoffeln kochen will und nur Wasser der Temperatur  $40^{\circ}\text{C}$  zur Verfügung hat. Ersterer kann sich nämlich den gewünschten Zustand leicht herstellen, entweder durch Mischen mit kaltem Wasser oder durch bloßes Warten, während für den zweiten Umgekehrtes nicht ohne weiteres möglich ist.
- Im anderen Beispiel ist die Situation entsprechend: Während mechanische Energie leicht vollständig in Wärme verwandelt werden kann, so daß man mit ihr indirekt alles machen kann, was mit Wärme möglich ist, gilt Umgekehrtes im allgemeinen nicht.

Die Entwertung kann also auf die Einseitigkeit bei der Ablaufrichtung solcher Vorgänge zurückgeführt werden, auf den Umstand also, daß diese Prozesse nicht „von allein“<sup>5</sup> in der umgekehrten Richtung ablaufen:

Vorgänge sind mit Energieentwertung verbunden, wenn sie nicht von allein in umgekehrter Richtung ablaufen.

Besonders evident ist diese Eigenschaft bei (isothermen) Reibungsvorgängen, bei Wärmeleitung und bei manchen chemischen Reaktionen. Die Unumkehrbarkeit aller natürlichen, d.h. von allein ablaufenden (selbsttätigen), Vorgänge kann auf Anteile solcher Prozesse zurückgeführt werden. Damit gewinnt man aber folgende Aussage:

Alle natürlichen Vorgänge sind mit Energieentwertung verbunden.

Bis hierher ist die Begriffsbildung rein klassifikatorisch: Prozesse können danach unterschieden werden, ob sie mit Energieentwertung oder mit Energieaufwertung<sup>6</sup> verbunden sind oder ob sich bei ihnen am Wert der Energie nichts ändert (Die letzten beiden Fälle kommen von allein nicht vor!). Die Größen der mit verschiedenen Vorgängen einhergehenden Entwertungen können jedoch nicht miteinander verglichen werden.

Ein Vergleichsverfahren gewinnt man aus der Betrachtung kombinierter Prozesse: Im allgemeinen wird bereits bei der Behandlung selbsttätiger Vorgänge deutlich werden, daß diese sehr häufig in umgekehrter Richtung ablaufen, daß gleichzeitig aber immer noch etwas anderes geschieht:

- Kaffee erwärmt sich im Wasserbad, während dieses sich abkühlt.
- Batterien laden sich wieder auf, während elektrischen Energie verbraucht wird.
- In Wasser gelöster Zucker kristallisiert wieder aus, während das Wasser verdunstet oder sich abkühlt.

In solchen Fällen kann man den gesamten Vorgang immer beschreiben als die Kombination der Umkehrung eines selbsttätigen Vorganges mit einem in natürlicher Richtung ablaufenden Vorgang. Da ersteres allein nicht vorkommt, sagt man, ein natürlicher Vorgang werde durch einen anderen *zurückgespult*. Diese Sichtweise ist in manchen Fällen naheliegend, in anderen Fällen liegt sie dagegen weniger auf der Hand, insbesondere dann

---

<sup>5</sup>Die Schärfe, mit der diese Eigenschaft formuliert wird, hängt von der unterrichteten Schülergruppe ab. Die hier benutzte Formulierung ist natürlich eine Vereinfachung: Der Begriff der Irreversibilität umfaßt mehr, nämlich die Unmöglichkeit, auf *irgendeine* Weise den Ausgangszustand wiederherzustellen, ohne daß andere Veränderungen zurückbleiben.

<sup>6</sup>Entsprechend der Entwertung bei selbsttätigen Vorgängen wäre die Umkehrung solcher Prozesse mit Energieaufwertung verbunden.

nämlich, wenn nicht alle beteiligten Vorgänge leicht zu identifizieren sind oder wenn es erforderlich wird, ein System formal mit einzubeziehen, das offenbar gar nicht beteiligt ist.

So kann man die Erwärmung von Wasser mit einem Tauchsieder nur dann als Rückspulvorgang auffassen, wenn man sich vorstellt, die elektrische Energie werde zunächst in der Umgebung (ohne Temperaturerhöhung) dissipiert und gehe dann von der Umgebung auf das Wasser über. Entsprechendes gilt immer dann, wenn sich ein Prozeß nicht weiter in Energieaustauschprozesse zerlegen läßt.

Da diese Sichtweise für das weitere entscheidend ist, muß sie an vielen Fällen eingeübt werden. Dabei wird deutlich, daß mit dem Rückspulkonzept ein wesentlicher Aspekt allen physikalischen Geschehens erfaßt wird:

- Bei der Energieeinführung behandelte Umwandlungsketten lassen sich als Rückspulketten auffassen (s. Abb. 7.1, S. 124).
- Die Nützlichkeit technischer Einrichtungen beruht darauf, daß man mit ihrer Hilfe Prozesse entgegen ihrer natürlichen Richtung ablaufen lassen kann, allerdings auf Kosten des natürlichen Ablaufens anderer Vorgänge.
  - Ein Elektroherd stellt Temperaturunterschiede her auf Kosten des Verbrauches elektrischer Energie, genauer: mit Hilfe der Dissipation elektrischer Energie.
  - Bei einem Heizungssystem werden Temperaturunterschiede durch Wärmetransportprozesse und z.B. chemische Reaktionen hergestellt.
  - Eine Batterie erzeugt elektrische Energie (genauer: spult die Dissipation elektrischer Energie zurück) mit Hilfe des Ablaufes einer chemischen Reaktion.

So gesehen stellt der menschliche Gebrauch von Energie keine Vernichtung dar sondern den Versuch, gewisse Energieumwandlungen dazu zu veranlassen, andere für menschliche Zwecke wichtige Vorgänge zurückzuspulen und dadurch immer wieder instand zu setzen, in natürlicher Richtung abzulaufen und dabei Wärme, Licht, Bewegung usw. zu erzeugen.

- Die mit einem allein ablaufenden Vorgang verbundene Energieentwertung kann man, so gesehen, noch weiter damit veranschaulichen, daß außer diesem Vorgang nichts geschieht, während er doch dazu benutzt werden könnte, andere „nützliche“ Vorgänge zurückzuspulen und damit eine Wertsteigerung zu bewirken.
- Auf diese Weise wird deutlich, daß alles Geschehen und Leben darauf beruht, daß selbsttätige Prozesse bei ihrem Ablauf „Umwege“ machen, d.h. andere selbsttätige Vorgänge zurückspulen.

So wird die heiße und gerichtete Sonnenstrahlung z.T. nicht direkt als diffuse kalte Strahlung in den Weltraum zurückgeworfen, sondern bewirkt zwischendurch z.B.

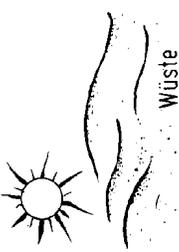
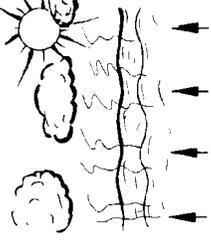
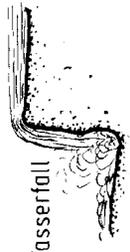
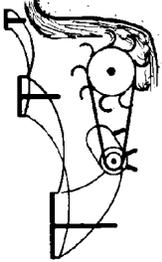
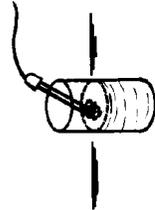
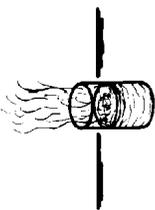
Mit Energieentwertung verbundene Vorgänge		mit deren Hilfe zurückgespulte Vorgänge		
1a	 <p>Wüste</p>	<p>„Heiße“ Sonnenstrahlung fällt auf die Erde und wird (ungenutzt) als „kalte“ Strahlung in den Weltraum zurückgeworfen.</p>	1b	
2a	 <p>Wasserfall</p>	<p>Das Wasser fällt ungenutzt in ein tiefer gelegenes Becken und erwärmt sich dabei ein wenig.</p>	2b	
3a	 <p>Tauchsieder im See</p>	<p>Ein Tauchsieder in einem großen See erwärmt das Wasser nur sehr wenig.</p>	3b	
4a		<p>Heißes Wasser kühlt sich stark ab.</p>	4b	

Abbildung 7.1: Interpretation einer Energieumwandlungskette als Rückspulkette (aus SCHLICHTING et al. 1980)

- die Entstehung organischer Substanzen durch Photosynthese, die z.T. nicht direkt, sondern über den Umweg der „Herstellung“ von Öl und Kohle zerfallen;
- die Entstehung von Temperaturdifferenzen, die sich ihrerseits nicht direkt ausgleichen, sondern Druckunterschiede und als Folge davon die Entstehung von Winden bewirken;
- die Verdunstung und das Emporsteigen von Wasser und damit die Wolkenbildung. Nicht alles Regenwasser fällt sofort in die Ozeane, sondern erst auf Berge, so daß die weitere Bewegung genutzt werden kann (vgl. Abb. 7.1, S. 124).

Diese Sichtweise eröffnet die Möglichkeit, mit verschiedenen Vorgängen verbundene Energieentwertungen miteinander zu vergleichen: Da diese gerade auf der Unumkehrbarkeit der Vorgänge beruhen, liegt es nahe, demjenigen zweier Prozesse die größere Energieentwertung zuzuschreiben, der den anderen zurückspulen und damit die durch ihn hervorgerufene Entwertung rückgängig machen kann.<sup>7</sup>

Von zwei selbstätigen Prozessen ist derjenige mit der größeren Energieentwertung verbunden, der den anderen zurückspulen kann.

Aufgrund der vielen vorher behandelten Phänomene ist bereits deutlich geworden, daß die verschiedensten Vorgänge auf diese Weise miteinander verglichen werden können. Insofern existiert bereits eine gute empirische Basis für diese Begriffsbildung. Will man darüberhinaus andeuten, daß das Vergleichsverfahren sogar allgemein anwendbar ist, dann kann man anhand von Beispielen zeigen, daß *alle* selbstätigen Vorgänge einerseits dazu benutzt werden können, mechanische oder elektrische Energie zu „erzeugen“, andererseits aber auch mit Hilfe dieser Energieformen zurückgespult werden können (vgl. die Beispiele in Abschnitt 5.1!).

Mit dem so eingeführten komparativen Begriff der Energieentwertung lassen sich u.a. die folgenden Aussagen gewinnen:

- Unterscheiden sich gleichartige Energieumwandlungsprozesse nur in der Größe des Energieumsatzes, dann ist die Energieentwertung umso größer, je größer der Energieumsatz ist. Die Abkühlung von Wasser der Temperatur  $\vartheta = 70^{\circ}C$  auf die Umgebungstemperatur  $\vartheta = 20^{\circ}C$  ist z.B. also umso stärker entwertend, je mehr Wasser abgekühlt wird – eine evidente Aussage!

---

<sup>7</sup>Ist diese Vereinbarung schon bei der Verwendung des allgemeinen Begriffes „Irreversibilität“ nahelegend, so ist sie bei der Sprechweise von der „Energieentwertung“ nahezu zwingend: Wenn die Energie bei dem zusammengesetzten Prozess insgesamt entwertet wird, muß die mit dem in natürlicher Richtung ablaufenden Teilprozeß verbundene Entwertung dem Betrage nach größer sein als die mit dem zurückgetriebenen Teilprozeß verbundene Aufwertung. Dabei wird allerdings implizit von der Additivität der Entwertung Gebrauch gemacht.

- Die Abkühlung eines Körpers auf Umgebungstemperatur durch Wärmeleitung ist mit umso größerer Energieentwertung verbunden, je höher die Anfangstemperatur und je niedriger die Umgebungstemperatur ist.<sup>8</sup>
- Isotherme Dissipationsvorgänge, also z.B. Reibungsvorgänge, bei denen die Energie an die Umgebungsluft abgegeben wird, sind umso stärker entwertend, je niedriger deren Temperatur ist.

Aus diesen Aussagen lassen sich Folgerungen ziehen, die große Bedeutung für die Energiediskussion besitzen:

- Es ist ungünstig, zum Heizen von Räumen die bei hoher Temperatur anfallende Verbrennungswärme von Öl oder Gas auf die Temperatur von Heizkörpern herunterzumischen, da Wärmeleitung über ein so großes Temperaturintervall mit großer Entwertung verbunden ist.

Die konkrete Bedeutung dieser Aussage können Schüler nur erkennen, wenn sie die Wirkungsweise von Wärmekraftmaschinen und Wärmepumpen kennengelernt haben. Allerdings sind keine Kenntnisse über Funktionsdetails notwendig. Es genügt, sich diese Maschinen als „Rückspulvorrichtungen“ vorzustellen:

- Eine Wärmekraftmaschine benutzt die Wärmeleitung zwischen dem heißen und dem kalten Körper (die Notwendigkeit des letzteren folgt aus der Unumkehrbarkeit von Dissipationsvorgängen!), um einen Dissipationsvorgang zurückzuspulen: Im Kühlsystem kommt weniger Energie an, es entsteht aber mechanische Energie.
- Eine Wärmepumpe benutzt einen Dissipationsvorgang in dem zu heizenden Raum, um einen Wärmeleitungsprozeß zwischen diesem und einem Wärmebad (Grundwasser oder Umgebungsluft) zurückzuspulen: Dadurch kommt im zu heizenden Raum mehr Energie an, als elektrische Energie verbraucht wurde.

Mit diesem Rüstzeug läßt sich verstehen, warum es, wenn man von Öl oder Gas ausgeht, zu Heizzwecken günstiger sein kann, mit der Verbrennungswärme zunächst eine Wärmekraftmaschine und mit der entstehenden elektrischen Energie eine Wärmepumpe zu betreiben: Dabei wird nämlich letztlich mit einem Wärmeleitungs Vorgang ein anderer zurückgespult; da der erste aufgrund des größeren Temperatursprunges pro Energiemenge viel stärker entwertend ist, ist es – wenn die Maschinen gut genug arbeiten – möglich, mit ihm mehr Energie „hochzupumpen“, als bei ihm selbst „hinabsinkt“; im Zimmer kommt mehr Wärme an als bei direkter Verbrennung.

---

<sup>8</sup>Diese Aussagen können entsprechend der Aussage in Abb. 5.2, S. 72, aus der Additivität der Entwertung, sie können aber auch direkt aus einem Rückspulvergleich gewonnen werden.

- Der Wirkungsgrad von Wärmekraftmaschinen kann umso größer sein, je höher die Temperatur ist, bei der die Wärme anfällt, da dadurch die mit dem „auslösenden“ Wärmeleitungsvorgang verbundene Energieentwertung vergrößert wird.
- Der Wirkungsgrad von Wärmekraftmaschinen kann umso größer sein, je niedriger die Temperatur des zu heizenden Raumes ist; dadurch wird nämlich die Entwertung des „auslösenden“ Prozesses größer, die des zurückzuspulenden aber kleiner.

Bereits an mehreren Stellen bot es sich an, die Energieentwertung durch die Forderung nach Additivität zu einer (quantitativen) physikalischen Größe zu verschärfen:<sup>9</sup>

Die mit einem Prozeß  $\alpha$  verbundene Energieentwertung ist mehr als doppelt so groß wie die mit einem Prozeß  $\beta$  verbundene, wenn der Prozeß  $\alpha$  den Prozeß  $\beta$  sogar zweimal zurückspulen (d.h. dieselbe Zustandsänderung in zwei gleichen Systemen bewirken) kann.

Ob diese Vereinbarung überhaupt getroffen wird und an welcher Stelle des Unterrichts, hängt von der unterrichteten Schülergruppe und den genauen Unterrichtszielen ab. Sie wird hier so spät formuliert, um darauf hinzuweisen, daß sie für viele wichtige Aussagen nicht unbedingt erforderlich ist.

Mit der so eingeführten physikalischen Größe lassen sich einige der früher formulierten Aussagen schärfer fassen:

- Bei Vorgängen, die sich nur in der Größe der beteiligten Systeme und damit im Energieumsatz unterscheiden, ist die Energieentwertung proportional zum Energieumsatz.

Allgemein folgt diese Aussage aus dem Umstand, daß sowohl der Energieumsatz als auch die Energieentwertung additiv bezüglich der Vereinigung von Prozessen sind. Sie läßt sich aber am Beispiel der isothermen Dissipation mit Hilfe eines Hebels sehr anschaulich demonstrieren (vgl. Abb. 5.1, S. 70).

- Die damit mögliche Aussage über die Energieentwertung, die mit isothermen Dissipationsvorgängen verbunden ist (s. (5.2.2)), kann den Anlaß für die *Information* bilden, daß der temperaturabhängige Faktor gerade die reziproke thermodynamische Temperatur ist. Davon ausgehend kann man einerseits zum herkömmlichen Entropiebegriff übergehen ( $\Delta S_{WB} = \frac{\Delta U}{T}$ ) und andererseits quantitative Aussagen über die Entwertung bei Wärmeleitungsvorgängen und die Wirkungsgrade von Wärmekraftmaschinen und Wärmepumpen gewinnen.

---

<sup>9</sup>Die Formulierung „mehr als doppelt so groß“ wird hier statt „genau doppelt so groß“ gewählt, um direkt an den Größenvergleich für Energieentwertungen anzuschließen. Sie wurde in Kapitel 3 wissenschaftstheoretisch begründet (s. Anmerkung 17, S. 40). Ihre Bevorzugung läßt sich hier aber auch direkt begründen: Die andere Formulierung würde die Einführung reversibler Prozesse erfordern.

Die Anwendung von Rückspulkonzept und Additivität kann – eventuell sogar in Schülerversuchen – geübt werden am Beispiel elektrochemischer Reaktionen (Kap. 5.3). Darüberhinaus läßt sich dabei – wie auch am Hebel – ein Umstand zeigen, der eine wichtige Voraussetzung für den quantitativen Entwertungsvergleich darstellt (s. S. 51): Man kann mit einem Vorgang auch stärker entwertende Vorgänge zurückspulen, wenn man ihn nur häufig genug ablaufen läßt.

Beim quantitativen Vergleich kommt es also darauf an, einen Vergleichsprozess so oft wie möglich zurückzuspulen. Nach dem bisher Gesagten bedeutet das aber gerade:

Die Messung der Energieentwertung läuft darauf hinaus, den Nutzen zu bestimmen, der aus einem Prozeß maximal gezogen werden kann.

Noch deutlicher wird dieser Umstand bei der Auswahl eines einheitlichen Vergleichsprozesses, also einer Einheit. Diese Wahl wird hier so spät getroffen, um einerseits die untergeordnete Bedeutung dieses Schrittes zu betonen und um andererseits den Entwertungsvergleich zunächst auf gleichartige Vorgänge beschränken zu können, da der Vergleich verschiedenartiger Vorgänge mit derselben Einheit u.U. komplizierte Apparaturen erfordert.

So ist der Vergleich von Dissipationsvorgängen z.T. mit Hebeln, der von Wärmeleitungsvorgängen z.T. wieder aufgrund von Wärmeleitungsvorgängen (vgl. Abschnitt 5.5.2) möglich, während der Vergleich dieser Vorgänge untereinander im allgemeinen die Verwendung von Wärmekraftmaschinen und Wärmepumpen erfordert.

Wählt man als Einheit einen Dissipationsvorgang, dann wird obige Aussage besonders deutlich:<sup>10</sup>

Die Einheit der Energieentwertung wird folgendem Prozeß zugeordnet: Dissipation von 1 Joule mechanischer (oder elektrischer) Energie bei der konstanten Temperatur  $\vartheta = 15^{\circ}\text{C}$ .

Dann gilt nämlich (vgl. ZEMANSKY 1968 (a.a.O., S. 236 ff)):<sup>11</sup>

Die mit einem Prozeß verbundene Energieentwertung ist bestimmt, wenn mit seiner Hilfe der größtmögliche Energiebetrag einem Wärmebad der Temperatur  $\vartheta = 15^{\circ}\text{C}$  entzogen und in mechanische Energie umgewandelt worden ist.

<sup>10</sup>Wurde der Zusammenhang mit der thermodynamischen Temperatur bereits behandelt, liegt hier eine andere Festlegung nahe: „... Dissipation von  $288\text{J}$  ... bei ...  $T = 288\text{K}$ “, die jedoch sonst kaum begründet werden kann. Die hier getroffene Vereinbarung macht eine spätere Umeichung erforderlich, eröffnet aber die Chance, zwischen idealer Gas-Temperatur und thermodynamischer Temperatur deutlich zu unterscheiden, da sich beide Zahlenwerte zunächst unterscheiden (vgl. Abschnitt 6.3).

<sup>11</sup>Hier eröffnet sich eine weitere Möglichkeit für den Übergang zum herkömmlichen Entropiebegriff.

Bei der Messung der Energieentwertung wird also versucht, möglichst viel Energie aus der nutzlosen in die nützlichste Form umzuwandeln.

Damit ist es gelungen, mit Hilfe des Rückspulkonzeptes ein quantitatives Maß für die Vorstellung vom „Energieverbrauch“ bzw. von der „Energieentwertung“ zu konstruieren. Die Thematisierung dieser Vorstellung ist geeignet, die Schwierigkeiten beim Erwerb des durch Erhaltung gekennzeichneten Energiebegriffes zu verringern, indem deutlich wird, daß „Erhaltung“ und „Verbrauch“ sich nicht gegenseitig ausschließen. Die Überlegungen können darüberhinaus dazu anregen, über Möglichkeiten zum Energiesparen nachzudenken, indem die Vorgänge, die man zur Erfüllung von Hilfsfunktionen ablaufen läßt, daraufhin untersucht werden, ob derselbe Zweck nicht mit weniger stark entwertenden Vorgängen zu erreichen wäre. Dadurch gewinnt man ein Gefühl für die Notwendigkeit, die Qualität der benutzten Energieformen sorgfältig auf die jeweiligen Bedürfnisse abzustimmen.



# Kapitel 8

## Schluß

Die Einführung des Entropiebegriffs wurde weitgehend von mathematischen Problemen befreit und auch physikalisch so weit elementarisiert, daß seine Erarbeitung bereits in der Schule, vorbereitende Überlegungen sogar schon in der Sekundarstufe I möglich sein sollten. Die Beschäftigung mit den damit zusammenhängenden Phänomenen kann wesentlich zu einem besseren Verständnis der natürlichen und wissenschaftlich-technischen Umwelt beitragen. Als entscheidend haben sich dabei die folgenden Charakteristika des vorgeschlagenen Vorgehens erwiesen:

- Die Einführung der Entropieänderung als Maß für die Unumkehrbarkeit von Prozessen und die Quantifizierung mit Hilfe des Rückspulkonzeptes ermöglichen eine umfangreiche qualitative Beschäftigung mit bekannten Phänomenen, bevor die physikalische Größe mit dem Ziel konstruiert wird, diese Phänomene quantitativ zu beschreiben.
- Durch die Verabredung, von zwei Prozessen denjenigen als stärker irreversibel zu betrachten, der die natürliche Ablaufrichtung des anderen umkehren kann, und dem zweifachen Ablauf eines Prozesses die doppelte Irreversibilität zuzuordnen, ergibt sich eine weitgehende strukturelle Übereinstimmung mit der Einführung physikalischer Größen in anderen Bereichen der Physik.
- Die Grenzfälle reversibler and adiabatischer Prozesse spielen auf der qualitativen Ebene der Beschreibung keine Rolle.

Viele der behandelten Phänomene, wie z.B. Phasenumwandlungen und Dissipationsvorgänge, sind geeignet, Ordnungsvorstellungen daran zu entwickeln. Auch die Konzentrationsabhängigkeit der Irreversibilität von chemischen Reaktionen läßt sich besser verstehen, wenn die Analogie zwischen den Vorgängen in elektrochemischen Zellen und Expansionsprozessen bei Gasen gesehen wird. Insbesondere aber legt die Möglichkeit der völlig analogen Behandlung von Wärmeleitungs-, Expansions- und Verdünnungsprozessen

die Suche nach einem gemeinsamen zugrunde liegenden Prinzip nahe. Aus Platzgründen konnten diese Verbindungen zum statistischen Ansatz für die Entropieeinführung jedoch nicht näher untersucht werden.

Auch bezüglich der konkreten Ausgestaltung der Argumentationsketten für schulische Lehrgänge bleibt noch viel zu tun. Der Leser, der davon enttäuscht ist, daß die Arbeit in dieser Hinsicht nicht umfangreicher ist, mache sich folgendes klar: Damit ein solches von den bisherigen Denkgewohnheiten radikal abweichendes Konzept Eingang in physikalische Ausbildungsvorgänge finden kann, müssen zunächst die Lehrer und deren Ausbilder von seiner Tragfähigkeit und Nützlichkeit überzeugt werden. Der Übernahme dieses Konzeptes stehen deshalb Schwierigkeiten entgegen, die in gewisser Weise denen ähnlich sind, die KUHN (1976, S. 123 ff) unter dem Stichwort „Paradigmawechsel“ beschreibt. Da die Wahrnehmungen eines Menschen sowohl davon abhängen, „worauf er blickt, wie davon, worauf zu sehen ihn seine visuell-begriffliche Erfahrung gelehrt hat“ (a.a.O., S. 125), müssen diese Personen lernen, manche vertraute Situation aus einer neuen Perspektive zu sehen. In diesem Sinne sehen sie nämlich in einem Vorgang wie der Erwärmung von Brems scheiben während der Abbremsung eines Autos die Verrichtung von Arbeit, die Umwandlung einer Energieform in eine andere (eventuell sogar die „reversible Übertragung von Wärme“ auf die Brems scheiben!) oder den Übergang einer geordneten Bewegungsform in eine ungeordnete. Das Rückspulkonzept erfordert dagegen eine Sichtweise, nach der bei diesem Vorgang ein Wärmeleitungsprozeß durch einen Dissipationsprozeß zurückgespult wird (vgl. S. 48). „Erst wenn die Erfahrung in dieser Weise festgelegt worden ist, kann die Suche nach einer operativen Definition oder einer reinen Beobachtungssprache beginnen“ (a.a.O., S. 141).

Zu einer solchen Änderung der Sichtweise oder zumindest zur Förderung einer entsprechenden Bereitschaft soll diese Arbeit einen Beitrag leisten. Deshalb wurde das Schwergewicht darauf gelegt nachzuweisen, daß das vorgeschlagene Verfahren fachwissenschaftlich fundiert ist, sich an neuere Entwicklungen bei der Axiomatisierung der Thermodynamik anlehnt und außerordentlich erschließungsmächtig ist.

Erste Erfolge bei der Propagierung und Anwendung der Konzeption können bereits gemeldet werden: So fanden die Ideen ersten tastenden Eingang in die Schulbuchliteratur (DORN/BADER 1980 ([31])). Bei Unerrichtsversuchen im Rahmen einer 10. Gymnasialklasse (HAVEMEISTER 1981 ([44])) und eines Volkshochschulkurses (SCHLICHTING 1980 ([70])) zeigte sich, daß Lernende (die ja ihre Sichtweise nicht ändern, sondern nur erweitern müssen!) schnell bereit sind, dieses Konzept zu übernehmen, und dadurch zu neuen Fragestellungen und Untersuchungen angeregt werden.

# Anhang 1

## Existenzbeweis für extensive Grundgrößen, die durch (G') definiert werden

**Satz:** Sei  $\mathcal{B}$  ein abgeschlossener Bereich, in dem zwei Relationen  $F$  und „ $\circ$ “ definiert sind, die die Bedingungen  $(Q_1)$ ,  $(Q_2)$ ,  $(M_1)$ ,  $\dots$ ,  $(M_4)$  und  $(A)$  erfüllen. Dann wird durch

$$\bar{M}(a) := \sup_{n,m \in \mathbb{N}} \left\{ \frac{n}{m} \mid ma F ne \right\}$$

eine Funktion auf  $\mathcal{B}$  definiert, für die gilt:

1.  $\bar{M}(a) \geq \bar{M}(b) \iff a F b$
2.  $\bar{M}(a \circ b) = \bar{M}(a) + \bar{M}(b)$

**Beweis:**<sup>1</sup>

1. **Lemma:** Für alle  $a, b \in \mathcal{B}$ ,  $n \in \mathbb{N}$  gilt:

$$na F nb \implies a F b \quad (*)$$

**Beweis** durch vollständige Induktion:

Es gelte also

$$(n+1)a F (n+1)b \iff (1) \quad na \circ a F nb \circ b.$$

Nach  $(Q_2)$  gilt:

---

<sup>1</sup>Der Gedankengang ähnelt einem von GILES 1964 ([41], S. 43 ff) bei der Konstruktion der Irreversibilitätsfunktion angegebenen Beweis.

$$(2) \quad nb \circ b \ F \ na \circ b \quad \text{oder} \quad (3) \quad na \circ b \ F \ nb \circ b$$

Aus beiden Aussagen folgt aber unter Benutzung von (1) die Behauptung:

$$\begin{array}{l} (1) \wedge (2) \xrightarrow{(Q_1)} \quad na \circ a \ F \ na \circ b \xrightarrow{(M_3)} \quad a \ F \ b \\ (3) \xrightarrow{(M_1)} \quad na \ F \ nb \xrightarrow{\text{Ind.-Ann.}} \quad a \ F \ b \end{array}$$

2. Seien  $\mathbb{U}_a$  und  $\mathbb{O}_a$  folgendermaßen definiert:

$$\mathbb{U}_a := \left\{ \frac{n}{m} \in \mathbb{Q}^+ \mid ma \ F \ ne \right\}, \quad \mathbb{O}_a := \left\{ \frac{n}{m} \in \mathbb{Q}^+ \mid ne \ F \ ma \right\}.$$

**Beh.:**  $\{\mathbb{U}_a, \mathbb{O}_a\}$  ist ein Dedekindscher Schnitt in  $\mathbb{Q}^+$ , d.h.:

- (a)  $\mathbb{U}_a \cup \mathbb{O}_a = \mathbb{Q}^+$
- (b)  $\mathbb{U}_a \leq \mathbb{O}_a$
- (c)  $\mathbb{U}_a \neq \emptyset \wedge \mathbb{O}_a \neq \emptyset$

**Bew.:** Die drei Eigenschaften sind leicht zu beweisen:

$$\begin{array}{l} (a) \quad \frac{n}{m} \in \mathbb{Q}^+ \setminus \mathbb{U}_a \iff \neg(ma \ F \ ne) \xrightarrow{(Q_2)} \quad ne \ F \ ma \iff \frac{n}{m} \in \mathbb{O}_a \\ (b) \quad \left. \begin{array}{l} \frac{n}{m} \in \mathbb{U}_a \iff ma \ F \ ne \\ \frac{n'}{m'} \in \mathbb{O}_a \iff n'e \ F \ m'a \end{array} \right\} \xrightarrow{(Q_1), (M_3)} \quad mn'a \ F \ nm'a \\ \xrightarrow{(M_4)} \quad mn' \geq nm' \iff \frac{n}{m} \leq \frac{n'}{m'} \\ (c) \quad (A) \implies \exists m \in \mathbb{N} \mid ma \ F \ e \iff \frac{1}{m} \in \mathbb{U}_a \\ (A) \implies \exists n \in \mathbb{N} \mid ne \ F \ a \iff n \in \mathbb{O}_a \end{array}$$

$\bar{M}(a)$  ist aber gerade die durch  $\{\mathbb{U}_a, \mathbb{O}_a\}$  eindeutig festgelegte reelle Zahl. Also:  
 $\bar{M} : \mathcal{B} \rightarrow \mathbb{R}^+$

3. (a) Sei  $\bar{M}(a) \geq \bar{M}(b)$ . Wähle  $p, q \in \mathbb{N}$  so, daß gilt:  $\bar{M}(a) \geq \frac{p}{q} \geq \bar{M}(b)$

$$\implies \left\{ \begin{array}{l} qa \ F \ pe \\ pe \ F \ qb \end{array} \right\} \xrightarrow{(Q_1)} \quad qa \ F \ qb \xrightarrow{(*)} \quad a \ F \ b$$

(b) Sei  $\bar{M}(a) < \bar{M}(b)$ . Wähle  $p, q \in \mathbb{N}$  so, daß gilt  $\bar{M}(a) < \frac{p}{q} < \bar{M}(b)$ . Dann gilt:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{p}{q} \notin \mathbb{U}_a \iff \neg(qa F pe) \\ \frac{p}{q} \notin \mathbb{O}_b \iff \neg(pe F qb) \end{array} \right\} \xrightarrow{(Q_1), (Q_2)} \neg(qa F qb) \xrightarrow{(Q_1), (M_3)} \neg(a F b)$$

Damit ist die erste Aussage des Satzes bewiesen.

4. Angenommen, es gilt  $\bar{M}(a) + \bar{M}(b) < \bar{M}(a \circ b)$ . Wähle dann  $p, q, r, s, r', s' \in \mathbb{N}$  so, daß  $\bar{M}(a) < \frac{r}{s}$ ,  $\bar{M}(b) < \frac{r'}{s'}$ ,  $\frac{p}{q} = \frac{r}{s} + \frac{r'}{s'}$  und  $\frac{p}{q} < \bar{M}(a \circ b)$ .

Dann gilt:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{r}{s} \notin \mathbb{U}_a \implies \neg(sa F re) \xrightarrow{(*)} \neg(s'sa F s're) \\ \frac{r'}{s'} \notin \mathbb{U}_b \implies \neg(s'a F r'e) \xrightarrow{(*)} \neg(ss'b F sr'e) \end{array} \right\} \xrightarrow{(Q_1), (M_3)} \neg(ss'(a \circ b) F (s'r + sr')e)$$

$$\implies \frac{s'r + sr'}{ss'} = \frac{r}{s} + \frac{r'}{s'} = \frac{p}{q} \notin \mathbb{U}_{a \circ b} \implies \bar{M}(a \circ b) \leq \frac{p}{q}$$

Damit ist aber ein Widerspruch zur Annahme entstanden.

Also muß gelten:

$$\bar{M}(a) + \bar{M}(b) \geq \bar{M}(a \circ b).$$

5. Ebenso folgt:

$$\bar{M}(a) + \bar{M}(b) \leq \bar{M}(a \circ b).$$

Damit ist auch die zweite Aussage des Satzes bewiesen.



# Anhang 2

## Irreversibilität des Prozesses „isochore Temperaturerhöhung“ für ein ideales Gas

Bestimmt wird das Verhältnis  $\gamma$  der Irreversibilitäten, die mit den folgenden beiden Temperaturerhöhungsprozessen eines idealen Gases verbunden sind:

$$\begin{aligned} \alpha_h &= [a_0(\theta_0, V, n), a_h(\theta_h, V, n)] \\ \text{und} \quad a_1 &= [a_0(\theta_0, V, n), a_1(\theta_1, V, n)] \end{aligned}$$

Benutzt wird dazu die in Abschnitt 6.2 beschriebene und in Abbildung 6.2 skizzierte Methode.

### 1. Schritt: Adiabatische Kompression von System 1

$$a_0 \circ \gamma a_1 \circ m_1 \leftrightarrow a'_0(\theta_1, V', n) \circ \gamma a_1 \circ m_2$$

Für  $V'$  gilt nach der entsprechenden Gleichung reversibler Adiabaten (Dabei sind  $\kappa = \frac{c_p}{c_v}$  der sogenannte Adiabatenkoeffizient,  $c_p$  und  $c_v$  die molaren Wärmekapazitäten des idealen Gases bei isobarer bzw. isochorer Erwärmung, die vereinfachend als konstant angenommen werden.):

$$V' = V \left( \frac{\theta_0}{\theta_1} \right)^{\frac{1}{\kappa-1}} \quad (\text{A 2.1})$$

### 2. Schritt: Isotrope Expansion von System 1, isochore Abkühlung von System 2

$$a'_0(\theta_1, V', n) \circ \gamma a_1 \circ m_2 \leftrightarrow a''_0(\theta_0, V'', n) \circ \gamma a_0 \circ m_3$$

Anwendung des 1. Hauptsatzes auf System 1 ergibt unter Benutzung der Zustandsgleichung ( $pV = nR\theta$ ):

$$\begin{aligned} dU &= dQ + dW \\ \Leftrightarrow nc_v d\theta &= -\gamma nc_v d\theta - pdV = -\gamma nc_v d\theta - \frac{nR\theta}{V} dV \\ \Leftrightarrow 0 &= (1 + \gamma)c_v d(\ln \theta) + R d(\ln V) \end{aligned}$$

Daraus folgt wegen ( $R = c_p - c_v$ ):

$$\begin{aligned} \theta V^{\frac{\kappa-1}{1+\gamma}} &= const \\ \Rightarrow V'' &= V' \left( \frac{\theta_1}{\theta_0} \right)^{\frac{1+\gamma}{\kappa-1}} \stackrel{(A\ 2.1)}{=} V \left( \frac{\theta_1}{\theta_0} \right)^{\frac{\gamma}{\kappa-1}} \end{aligned} \quad (A\ 2.2)$$

### 3. Schritt: Adiabatische Kompression von System 1

$$a_0''(\theta_0, V'', n) \circ \gamma a_0 \circ m_3 \leftrightarrow a_0'''(\theta_h, V''', n) \circ \gamma a_0 \circ m_4$$

Wie beim 1. Schritt ergibt sich

$$V''' = V'' \left( \frac{\theta_0}{\theta_h} \right)^{\frac{1}{\kappa-1}} = V \left( \frac{\theta_1}{\theta_0} \right)^{\frac{\gamma}{\kappa-1}} \left( \frac{\theta_0}{\theta_h} \right)^{\frac{1}{\kappa-1}}. \quad (A\ 2.3)$$

Damit hat man insgesamt

$$a_0 \circ \gamma a_1 \circ m_1 \leftrightarrow a_0''' \circ \gamma a_0 \circ m_4.$$

Damit die Zustandsänderung von System 1 mit  $\alpha_h$  übereinstimmt, muß gelten:

$$\begin{aligned} a_0''' = a_h &\Leftrightarrow V''' = V \\ &\Leftrightarrow \left( \frac{\theta_1}{\theta_0} \right)^{\frac{\gamma}{\kappa-1}} \left( \frac{\theta_0}{\theta_h} \right)^{\frac{1}{\kappa-1}} = 1 \end{aligned}$$

Daraus ergibt sich aber unmittelbar das gesuchte Irreversibilitätsverhältnis:

$$\gamma = \frac{\ln \frac{\theta_h}{\theta_0}}{\ln \frac{\theta_1}{\theta_0}} \quad (A\ 2.4)$$

# Literaturverzeichnis

- [1] BACKHAUS, U.; SCHLICHTING, H.J.; FARWIG, P.: *Die elektrische Stromstärke als Grundgröße*, in: Scharmann, A.; Kuhn, W. (Hrsg.): DPG-FA Didaktik der Physik; Vorträge der Frühjahrstagung Gießen 1979
- [2] BACKHAUS, U.; SCHLICHTING, H.J.; FARWIG, P.: *Vom didaktischen Wert physikalischer Grundgrößen*, Physik und Didaktik 7, 218-225 (1979)
- [3] BACKHAUS, U.; SCHLICHTING, H.J.; FARWIG, P.: *Zur Einführung physikalischer Grundbegriffe*, Physik und Didaktik 8, 79-81 (1980)
- [4] BACKHAUS, U., SCHLICHTING, H.J.: *Some Experiments and Arguments for Quantitative Determination of Energy Devaluation*, in: Marx, G., a.a.O., S. 447
- [5] BACKHAUS, U.; SCHLICHTING, H.J.: *Entropie und Exergie: Zwei Größen zur Beschreibung von Irreversibilität und Energieentwertung*, Der Physikunterricht 18/3, 40 (1984)
- [6] BACKHAUS, U.: *Zur Realität fließender physikalischer Größen*, in: Kuhn, W. (Hrsg.): Vorträge der Tagung der DPG 1984 in Münster, S. 385
- [7] BACKHAUS, U.: *Der Entropiebegriff als Bindeglied zwischen Physik und Chemie*, physica didact. 12/2, 35 (1985)
- [8] BACKHAUS, U.; SCHLICHTING, H.J.; SCHÖN, L.: *Das Physikbuch 7/8, Ein Lehr- und Arbeitsbuch für Real- und Gesamtschulen*, Diesterweg: Frankfurt 1995
- [9] BACKHAUS, U. et al.: *Physik plus, Gymnasium, Klasse 6, Nordrhein-Westfalen*, Volk und Wissen: Berlin 1999
- [10] BAEHR, H.D.: *Thermodynamik*, Berlin usw.: Springer 1978
- [11] BARTELS, A.: *Zur Begriffsentwicklung und Bedeutung der Entropie*, Praxis der Naturwissenschaften/Physik 44/1, 27 (1995)
- [12] BECKER, R.: *Theorie der Wärme*, Berlin usw.: Springer 1978

- [13] BERGMANN-SCHAEFER: *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band I: Mechanik, Akustik, Wärme*, Berlin, New York: de Gruyter 1975
- [14] BERNSTEIN, B.: *Proof of Carathéodory's local theorem and its global application to thermostatics*, J. Math. Phys. 1, 222-224 (1960)
- [15] BOLTZMANN, L.: *Der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie*, Vortrag, gehalten 1886, in: Populäre Schriften (E. Broda, Hrsg.), Braunschweig: Vieweg 1979
- [16] BORN, M.: *Kritische Betrachtungen zur traditionellen Darstellung der Thermodynamik*, Phys. Zeitschr. 22, 219-224, 249-254, 282-286 (1921)
- [17] BORST, W.: *Vom sparsamen Umgang mit Energie*, Physik in unserer Zeit 8, 131-145 (1977)
- [18] BOYLING; J.B.: *Carathéodory's principle and the existence of global integrating factors*, Commun. math. Phys. 10, 52-68 (1968)
- [19] BRIDGMAN, P.W.: *The thermodynamics of plastic deformation and generalised entropy*, Rev. Mod. Phys. 22, 56-63 (1950)
- [20] BUCHDAHL, H.A.: *A formal treatment of the consequences of the Second Law of Thermodynamics in Carathéodory's formulation*, Zeitschr. f. Phys. 152, 425-439 (1958)
- [21] BUCHDAHL, H.A.: *Entropy concept and ordering of states*, Zeitschr. f. Phys. 168, 316-321 und 386-391 (1962)
- [22] BUCHDAHL, H.A.: *The concepts of classical thermodynamics*, Cambridge University Press 1966
- [23] CALLEN, H.B.: *Thermodynamics*, New York usw.: Wiley 1960
- [24] CARATHÉODORY, C.: *Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik*, Math. Ann. 67, 355-386 (1909), (nachgedruckt z.B. in Carathéodory, C.: Gesammelte math. Schriften, Band II, München 1955, S. 131-166)
- [25] CARNAP, R.: *Einführung in die Philosophie der Naturwissenschaft*, München: Nymphenburger 1974
- [26] COOPER, J.L.B.: *The foundations of thermodynamics*, J. Math. Anal. Appl. 17, 172-193 (1967)
- [27] CRAWFORD, B.; OPPENHEIM, J.: *The second law of thermodynamics*, J. Chem. Phys. 34, 1621-1623 (1961)

- [28] DÖRING, W.: *Über die Zusammenhänge zwischen den verschiedenen physikalischen Begriffssystemen*, Z. Physik 138, 290-300 (1954)
- [29] DÖRING, W.: *Sind die physikalischen Größen eindeutig definiert?* Physikalische Blätter 13, 203-212 (1957)
- [30] DORN, F., BADER, F.: *Physik-Mittelstufe*, Hannover usw.: Schroedel 1974
- [31] DORN, F., Bader, F.: *Physik-Oberstufe, Band W*, Hannover usw.: Schroedel 1980
- [32] DUISTERMAAT, J.J.: *Energy and entropy as real morphisms for addition and order*, Synthese 18, 327-393 (1968)
- [33] DUIT, R.: *Ist der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik einfacher zu verstehen als der Erste Hauptsatz?*, Der Physikunterricht 18/3, 14 (1984)
- [34] DUIT, R.: *Der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik*, Naturwissenschaften im Unterricht Physik/Chemie 35/24, 4 (1987)
- [35] EISENSCHITZ, R.: *The principle of Carathéodory*, Science Progr. 43, 246-260 (1955)
- [36] FALK, G.; RUPPEL, W.: *Energie und Entropie*, Berlin usw.: Springer 1976
- [37] FALK, G.; HERMANN, F. (Hrsg.): *Konzepte eines zeitgemäßen Physikunterrichts, Heft 1: Thermodynamik – nicht Wärmelehre, sondern Grundlage der Physik, 1. Teil: Energie und Entropie*, Hannover: 1977
- [38] FALK, G.: *Eine Einführung der Entropie – Thema eines Leistungskurses*, in: FALK et al. 1977 ([37], S. 37-49)
- [39] FLEISCHMANN, R.: *Einheitsinvariante Größengleichungen, Dimensionen*, Der mathematische und naturwissenschaftliche Unterricht 12, 385-399 und 443-458 (1959/60)
- [40] GERTHSEN, C.; KNESER, H.O.; VOGEL, H.: *Physik*, Berlin usw.: Springer 1977
- [41] GILES, R.: *Mathematical Foundations of thermodynamics*, Oxford usw.: Pergamon Press 1964
- [42] GREHN, J. u.a.: *METZLER-Physik (Gesamtband)*, Stuttgart: Metzler 1978
- [43] HALLIDAY, D.; RESNICK, R.: *Physics, Vol. I*, New York usw.: Wiley 1977
- [44] HAVEMEISTER, P.: *Ein Unterrichtsversuch zur Einführung des Entropiebegriffes im Physikunterricht der Sekundarstufe I*, Schriftliche Hausarbeit der Pädagogischen Prüfung für das Lehramt an Gymnasien: Elmshorn 1981

- [45] de HEER, J.: *Some comments on the „axiomatic“ formulation of the first law of thermodynamics*, Am. J. Phys. 45, 1225-1226 (1977)
- [46] HEMPEL, C.G.: *Grundzüge der Begriffsbildung in der empirischen Wissenschaft*, Düsseldorf: Bertelsmann 1974
- [47] HERRMANN, F.: *Entropie in der Schule*, in: FALK et al. 1977 ([37], S. 29-37)
- [48] HÖFLING, O.: *Physik Band I*, Bonn: Dümmler 1972
- [49] HÖFLING, O.: *Physik Band II, Teil 1: Mechanik-Wärme*, Bonn: Dümmler 1973
- [50] HOLMANN, J.P.: *Thermodynamics*, Tokyo usw.: Mc Graw Hill 1980
- [51] HOME, D.: *Concept of temperature without the zeroth law*, Am J. Phys. 45, 1203-1205 (1977)
- [52] HONIG, J.M.: *On a heuristic formulation of Carathéodory's version of the second law*, J. Chem. Educ. 52, 418-423 (1975)
- [53] JOB, G.: *Zur Neudarstellung der Wärmelehre*, chimica didactica 2, 117-142 (1976)
- [54] JOST, W.; TROE, J.: *Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie*, Darmstadt: Steinkopff 1973
- [55] JUNG, W.: *Beiträge zur Didaktik der Physik*, Frankfurt a.M. usw.: Diesterweg 1970
- [56] JUNG, W.: *Aufsätze zur Didaktik der Physik und Wissenschaftstheorie*, Frankfurt a.M. usw.: Diesterweg 1979
- [57] KESTIN, J.: *A Course in Thermodynamics, Vol. I*, New York usw.: Mc Graw Hill 1979
- [58] KIVELSON, D.; OPPENHEIM, J.: *Work in Irreversible Expansions*, J. Chem.Educ. 43, 233-235 (1966)
- [59] KRANTZ, D.H.; LOUCE, R.D.; SUPPES, P.; TVERSKY, A.: *Foundations of Measurement, Vol. I: Additive and Polynomial Representations*, New York, London: Academic Press 1971
- [60] KUHN, T.S.: *Die Struktur wissenschaftlicher Revolutionen*, Frankfurt a.M.: Suhrkamp 1976
- [61] KUHN, W.: *Physik, Band I (Gesamtband)*, Braunschweig: Westermann 1975
- [62] LANDSBERG, P.T.: *A Deduction of Carathéodory's Principle from Kelvin's principle*, Nature 201, 485-486 (1964)

- [63] LANGENSIEPEN, F.: *Nonsense-Definitionen als Kritik an einem üblichen Definitionsverfahren für die Festlegung von Grundgrößen*, Praxis der Naturwissenschaften/Physik 30, 33-40 (1981)
- [64] LUDWIG, G.: *Einführung in die Grundlagen der Theoretischen Physik, Band 1: Raum, Zeit, Mechanik*, Düsseldorf: Bertelsmann 1974
- [65] LUDWIG, G.: *Die Grundstrukturen einer physikalischen Theorie*, Berlin usw.: Springer 1978
- [66] MARSHALL, T.W.: *A simplified version of Carathéodory's thermodynamics*, Am. J. Phys. 46, 136-137 (1978)
- [67] QUAST, U.: *Zur Didaktik der Thermodynamik*, Dissertation: Hildesheim 1978
- [68] *Richtlinien und Lehrplan Physik, Gymnasium, Sekundarstufe I*, Kultusministerium Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf 1993
- [69] ROBERTS, F.S.; LUCE, R.D.: *Axiomatic thermodynamics and extensive measurement*, Synthese 18, 311-326 (1968)
- [70] SCHLICHTING, H.J.: *Volkshochschulkurs „Von der Sonnenanbetung zur Sonnenenergienutzung“*, Goslar, März 1980 (unveröffentlicht)
- [71] SCHLICHTING, H.J.; BACKHAUS, U.: *Vom Wert der Energie*, Naturwissenschaften im Unterricht, Physik/Chemie 28, 377-381 (1980)
- [72] SCHLICHTING, H.J.: *From Energy Devaluation to Exergy*, in: Marx, G. (Ed.): *Entropy in the School*, Roland Eötvös Physical Society, Budapest 1983, S. 228
- [73] SCHLICHTING, H.J., BACKHAUS, U.: *Energieverbrauch und Energieentwertung*, Der Physikunterricht 18/3, 24 (1984)
- [74] SCHLICHTING, H.J.; BACKHAUS, U.: *Der exergetische Wirkungsgrad*, Der Physikunterricht 18/3, 58 (1984)
- [75] SCHLICHTING, H.J.; BACKHAUS, U.: *Energieentwertung und der Antrieb von Vorgängen*, Naturwissenschaften im Unterricht 35/4, 15 (1987)
- [76] SCHLICHTING, H.J.: *Energie, Entropie, Synergie. Ein Zugang zur nichtlinearen Physik*, Der mathematische und naturwissenschaftliche Unterricht 46/3, 138 (1993)
- [77] SCHMIDT, F.K.: *Die Triebkraft chemischer Reaktionen*, Der mathematische und naturwissenschaftliche Unterricht 33/4, 197 (1980)

- [78] SCHREINER, J.: *Physik für die Sekundarstufe II, Teil 1: Mechanik und Thermodynamik*, Frankfurt a.M. usw.: Diesterweg 1977
- [79] SCHÜRMAN, H.W.; SCHWARZER, E.: *Zur Einführung von Masse und Kraft*, *Der Physikunterricht* 13/1, 45-57 (1979)
- [80] SCHÜRMAN, H.W.: *Zur Didaktik physikalischer Grundbegriffe*, *Physik und Didaktik* 8, 78-79 (1980)
- [81] SEARS, F.W.: *A Simplified Simplification of Carathéodory's treatment of thermodynamics*, *Am. J. Phys.* 31, 747-752 (1963)
- [82] SEARS, F.W.: *Modified form of Carathéodory's second axiom*, *Am. J. Phys.* 34, 665-666 (1966)
- [83] SEXL, R.: *Zur Didaktik des Energiebegriffes*, *Physik und Didaktik* 7, 179-182 (1979)
- [84] SEXL, R.: *Didaktik – Definitionsgemäß*, in Weber, R.L.; Mendoza, E. (Hrsg.): *Kabinetts physikalischer Raritäten*, Braunschweig: Vieweg 1979, S. 146
- [85] SPANNER, D.C.: *Introduction to Thermodynamics*, London usw.: Academic Press 1964
- [86] STEGMÜLLER, W.: *Probleme und Resultate der Wissenschaftstheorie und Analytischen Philosophie, Band II: Theorie und Erfahrung*, Berlin usw.: Springer 1970
- [87] STEIN, R.: *Einführung in die Elektrochemie – Theorie und Praktikumsversuche*, Bonn: Lehrmittelbau Prof. Dr. Maey GmbH 1978
- [88] SUSSMANN, M.W.: *Elementary General Thermodynamics*, London usw.: Addison-Wesley 1972
- [89] TOOREN, E.: *Der Weg zum zweiten Hauptsatz*, *Zeitschr. f. math. naturw. Unterr.* 64, 169-174 (1933)
- [90] TURNER, L.A.: *Simplification of Carathéodory's treatment of thermodynamics*, *Am. J. Phys.* 28, 781-786 (1960)
- [91] TURNER, L.A.: *Zeroth Law of Thermodynamics*, *Am. J. Phys.* 29, 71-76 (1961)
- [92] WAGENSCHNEIN, M.: *Die pädagogische Dimension der Physik*, Westermann: Braunschweig 1971
- [93] van WYLEN, G.J.; SONNTAG, R.E.: *Fundamentals of Classical Thermodynamics*, New York usw.: Wiley 1976
- [94] ZEMANSKY, M.W.: *Heat and Thermodynamics*, Tokyo usw.: Mc Graw-Hill 1968

Die Arbeit entstand in den Jahren 1977 - 1981 während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Assistent für Didaktik der Physik an der Universität Osnabrück. In sie sind viele Anregungen aus Diskussionen mit den Mitgliedern der Arbeitsgruppen für Didaktik der Physik an der Universität Osnabrück und der Hochschule Hildesheim eingeflossen.

An dieser Stelle möchte ich den Herren Prof. Dr. P. Farwig und Prof. Dr. H. W. Schürmann danken für manche intensive und z.T. zunächst kontroverse Diskussion, die entscheidende Anstöße für Teile der Arbeit vermittelte.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. H. J. Schlichting, ohne dessen Geduld und Engagement in zahlreichen Diskussionen und ohne dessen kritische Anmerkungen nach der Lektüre des Manuskriptes die Arbeit nicht die vorliegende Form erhalten hätte.