

Die Einführung der Entropie als Irreversibilitätsmaß – Begriffsbildung und Anwendung auf einfache Beispiele

Udo Backhaus und Hans Joachim Schlichting

(aus: Der mathematische und naturwissenschaftliche Unterricht **34/5**, 282 (1981))

Im Unterschied zur üblichen Entropieeinführung wird hier ein Begriffsapparat entwickelt, mit dem es möglich ist, die Entropie ohne Kenntnis der Thermodynamik idealer Gase als Maß für die Unumkehrbarkeit (Irreversibilität) natürlicher Vorgänge zu begreifen. Die Autoren hoffen, dadurch ein Verständnis der Entropie in der Schule zu ermöglichen, das der übergreifenden Bedeutung dieses Konzeptes gerecht wird.

1 Einleitung

Trotz ihrer großen Bedeutung in allen Naturwissenschaften wird die Entropie in der Schule bisher nur selten überhaupt erwähnt. Ihre Behandlung gilt als zu schwierig. Das mag daran liegen, dass die bisherigen Vorschläge zur Einführung ausgehen von der Eigenschaft der Entropie, bei reversiblen Vorgängen unverändert zu bleiben. Dadurch wird nicht nur das Verständnis der überragenden Stellung der Entropie erschwert, sondern insbesondere der Bezug dieser Größe zur Lebenswelt verschleiert: Schließlich gibt es in der Natur keine reversiblen Prozesse.

In einem vorangegangenen Aufsatz [1] haben wir deshalb dafür plädiert, die Entropie als eine Größe einzuführen, die geeignet ist, Ordnung in eine große Klasse alltäglich erfahrbarer Phänomene zu bringen. Wir gingen dabei aus von der offensichtlichen Unumkehrbarkeit spontaner Prozesse. Die Beobachtung, dass verschiedene solcher Prozesse sich gegenseitig dazu veranlassen können, entgegen der spontanen Richtung abzulaufen, nahmen wir als Hinweis für die unterschiedliche Stärke der Unumkehrbarkeit, für die ein quantitatives Maß entwickelt wurde. Die Messung der Irreversibilität eines Prozesses bestand schließlich aus der Untersuchung, wie oft dieser einen anderen irreversiblen Prozess „zurückspulen“ kann.

Die dabei benutzten Ausdrücke – insbesondere „Prozess“, „Irreversibilität eines Prozesses“, „mehrmaliges Ablaufen“ und „Zurückspulen von Prozessen“ – bedürfen noch der Erläuterung, zumal sich ihre Bedeutung zum Teil entscheidend vom üblichen Sprachgebrauch unterscheidet. Ziel dieses Aufsatzes ist deshalb die Entwicklung eines Begriffsapparates (in Anlehnung an R. GILES [2]), eine Präzisierung der Argumentationskette und die Andeutung der Beziehungen zum üblichen Vorgehen. Dabei zeigt sich, dass höhere Mathematik und die Kenntnis der Thermodynamik idealer Gase erst bei der Behandlung der absoluten Temperatur benötigt werden, also keine Voraussetzung für die Entropieeinführung darstellen.

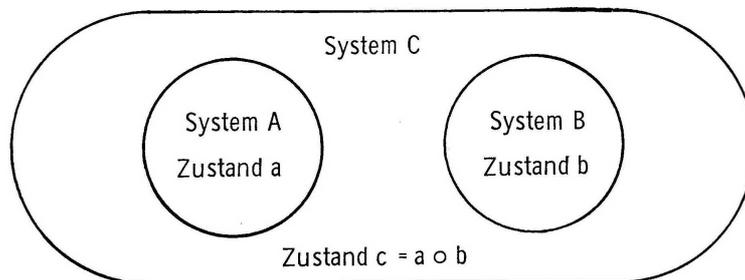


Abbildung 1: Addition von Zuständen

2 Präzisierung der Begriffe

2.1 Vereinigung von Zuständen

Um das mehrfache Ablaufen von Prozessen beschreiben zu können, muss zunächst die Summe zweier Zustände erklärt werden:

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 $c = a \circ b$ (Abb. 1).

2.2 Übergehen eines Zustandes in einen anderen

Wenn sich der Zustand eines Systems A innerhalb eines gewissen Zeitintervalls ändert, sagt man, ein *natürlicher Prozess* habe stattgefunden. Im allgemeinen wechselwirkt A in dieser Zeit mit anderen Systemen. Man betrachtet dann A als Teil eines größeren isolierten Systems I . Dabei ist es möglich, dass bei einigen Teilen von I Anfangs- und Endzustand übereinstimmen.

Man sagt, ein System sei an einem Prozess beteiligt, wenn sich Anfangs- und Endzustand unterscheiden.

Wenn es einen natürlichen Prozess gibt, an dem nur ein System A mit den Zuständen a_1 und a_2 beteiligt ist, dann schreiben wir $a_1 \rightarrow a_2$ und sagen „ a_1 geht über in a_2 “.

Um schreiben zu können $a_1 \rightarrow a_2$, muss also entweder A während des Prozesses isoliert bleiben, oder, wenn das nicht der Fall ist, dürfen sich 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 dieselben Teilchenzahlen (bzw. Mengen).

Es muss hier betont werden, dass die Relation „ \rightarrow “ nur eine Beziehung zwischen Zuständen darstellt, nicht aber der Kennzeichnung irgendwelcher „Prozessrealisierungen“ dient: Man schreibt nämlich schon $a_1 \rightarrow a_2$, wenn es eine Prozessrealisierung gibt, unabhängig davon, ob es noch andere gibt.

2.3 Prozesse

Ein (formaler) Prozess ist ein geordnetes Paar von Zuständen. Prozesse schreiben also nicht bestimmte Realisierungen vor, sondern lediglich Anfangs- und Endzustände, d. h. *Zustandsänderungen*. Wir schreiben sie deshalb als Zustandspaare in eckige Klammern und kennzeichnen sie mit kleinen griechischen Buchstaben. Zustände werden durch kleine lateinische Buchstaben gekennzeichnet und – wenn nötig – durch einen Index für das betrachtete System und Angabe der zugehörigen Werte der Zustandsgrößen in Klammern näher erläutert.

Beispiel

Bei der isenergetischen Expansion eines Gases (G) ändert sich nur das Volumen V , nicht aber Energie E und Menge n des Gases. Dieser Prozess wird deshalb folgendermaßen beschrieben:

$$\alpha = [a_G(E, V, n), a'_G(E, V + \Delta V, n)].$$

Die konstanten Zustandsgrößen werden oft auch fortgelassen:

$$\alpha = [a_G(V), a'_G(V + \Delta V)].$$

Prozesse werden unterschieden nach ihrem Verhalten gegenüber „ \rightarrow “: Ein Prozess heißt

- *natürlich*, wenn $a \rightarrow b$,
- *natürlich reversibel*, wenn $a \rightarrow b$ und $b \rightarrow a$, und
- *natürlich irreversibel*, wenn $a \rightarrow b$ und $b \not\rightarrow a$.

Prozesse werden in naheliegender Weise addiert:

Befinden sich am Anfang eines Prozesses die Systeme A und B in den Zuständen a und b und zum Schluss in den Zuständen a' und b' , dann haben die Systeme die Prozesse $\alpha = [a, a']$ und $\beta = [b, b']$ durchlaufen. Den Gesamtprozess bezeichnen wir mit

$$\alpha \oplus \beta = [a \circ b, a' \circ b'].$$

Beispiel

Bei dem Prozess α : „Dissipation mechanischer Energie“ ändert sich der Anfangszustand a_m eines mechanischen Systems in den Endzustand a'_m durch Abnahme der Anfangsenergie E_m um einen gewissen Betrag ΔE . Gleichzeitig verändert sich der Zustand eines thermischen Systems von b_t nach b'_t dadurch, dass ohne Formveränderung seine Energie E um ΔE – und damit seine Temperatur ϑ um $\Delta\vartheta$ – zunimmt. Der Prozess α kann also zerlegt werden in zwei Teilprozesse, nämlich den Prozess α_m : „Energieabnahme eines mechanischen Systems“ und den Prozess α_t : „isochore Energiezunahme eines thermischen Systems“:

$$\begin{aligned}
\alpha &= [a_m(E_m) \circ b_t(E, \vartheta), a'_m(E_m - \Delta E) \circ b'_t(E + \Delta E, \vartheta + \Delta \vartheta)] \\
&= [a_m(E_m), a'_m(E_m - \Delta E)] \oplus [b_t(E, \vartheta), b'_t(E + \Delta E, \vartheta + \Delta \vartheta)] \\
&= \alpha_m \oplus \alpha_t.
\end{aligned}$$

Läuft ein natürlich irreversibler Prozess mit einem anderen Prozess zusammen ab, so kann es vorkommen, dass der Gesamtprozess weniger irreversibel ist als der Einzelprozess – im Grenzfall verschwindender Irreversibilität sogar reversibel.

Beispiel: Isotherme (isenergetische) Expansion eines idealen Gases.

1. Der Prozess ist natürlich irreversibel, weil er allein ablaufen kann (freie Expansion) und nicht allein zurückläuft:

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

2. Bei gleichzeitigem Entzug von Wärme aus einem Wärmebad der Temperatur ϑ und Zufuhr von Energie auf ein mechanisches System kann der Gesamtprozess natürlich reversibel sein:

$$a_G(E, V, \vartheta) \circ w_\vartheta(E_w) \circ m(E_m) \leftrightarrow a'_G(E, V + \Delta V, \vartheta) \circ w'_\vartheta(E_w - \Delta E) \circ m'(E_m + \Delta E).$$

„Reversibelmachen eines Prozesses α “ bedeutet das Auffinden anderer Prozesse, die zusammen mit α einen natürlich reversiblen Prozess bilden.

2.4 Messung der natürlichen Irreversibilität

Wir hatten einen Prozess α stärker irreversibel genannt als einen Prozess β , wenn α β „zurückspulen“ kann (in Zeichen: „ $\alpha \rightarrow \beta$ “). Nun lässt sich genau beschreiben, was damit gemeint ist:

Der Prozess, zu dessen Beginn ein System A im Anfangszustand von α und ein System B im Endzustand von β vorliegt und nach dessen Ablauf A den Endzustand von α , B aber den Anfangszustand von β angenommen hat, ist natürlich, läuft also von allein ab; oder kürzer: α bildet zusammen mit der Umkehrung von β (sie wird mit $-\beta$ bezeichnet) einen natürlichen Prozess:

$$\alpha \rightarrow \beta \iff [a, a'] \rightarrow [b, b'] \stackrel{\text{Def}}{\iff} a \circ b' \rightarrow a' \circ b \iff \alpha \ominus \beta \text{ ist ein natürlicher Prozess.}$$

Die Definition nimmt damit folgende Form an:

Messung der natürlichen Irreversibilität

1. $I'(\alpha) = I'(\beta) \iff \alpha \leftrightarrow \beta \iff \alpha \ominus \beta$ ist natürlich reversibel,
2. $I'(\alpha) = z \cdot I'(\beta) \iff \alpha \leftrightarrow z \cdot \beta \iff \alpha \ominus z \cdot \beta$ ist natürlich reversibel, $z \in \mathbb{Z}^*$.

Zur Verdeutlichung wenden wir dieses Messverfahren noch einmal auf die isotherme Dissipation mechanischer Energie an. Sie wurde schon in [1] ausführlich diskutiert mit dem Ergebnis, dass die natürliche Irreversibilität (sie wurde in [1] nur mit „Irreversibilität“ bezeichnet) solcher Prozesse zur „verlorenen“ mechanischen Energie ist. Mit dem jetzt erreichten Argumentationsniveau lässt sich eine vollständige Begründung für dieses Ergebnis geben, das damals aufgrund der alleinigen Betrachtung des mechanischen Systems aufgestellt wurde:

Beispiel

Sei α der Prozess „Isotherme Dissipation der mechanischen Energie ΔE in einem Wärmebad der Temperatur ϑ “:

$$\alpha = [a_m(E_m) \circ w_\vartheta(E_w), a'_m(E_m - \Delta E) \circ w'_\vartheta(E_w + \Delta E)]$$

Der Prozess β unterscheide sich von α nur durch den doppelt so großen Energieumsatz:

$$\beta = [a_m(E_m) \circ w_\vartheta(E_w), a''_m(E_m - 2\Delta E) \circ w''_\vartheta(E_w + 2\Delta E)]$$

Dass β α genau zweimal zurückspulen kann, kann man sich folgendermaßen überlegen: Wenn α zweimal zurückläuft, wird dem Wärmebad genauso viel Energie entzogen, wie ihm beim Ablaufen von β zugeführt wurde. Insgesamt ist dann das Wärmebad gar nicht beteiligt, und der zusammengesetzte Prozess ist die Energieübertragung zwischen zwei mechanischen Systemen. Ein solcher Prozess ist natürlich reversibel, läuft also in beiden Richtungen „von selbst“ ab. Das heißt aber gerade, dass β α zweimal zurückspulen kann und dass α zweimal ablaufen muss, um β zurückspulen zu können. Formal sieht dieser Gedankengang folgendermaßen aus:

$$\begin{aligned} \beta &\leftrightarrow \alpha \\ \iff [a_m \circ w_\vartheta, a''_m \circ w''_\vartheta] &\leftrightarrow 2[a_m \circ w_\vartheta, a'_m \circ w'_\vartheta] \\ \iff a_m \circ w_\vartheta \circ 2a'_m \circ 2w'_\vartheta &\leftrightarrow a''_m \circ w''_\vartheta \circ 2a_m \circ 2w_\vartheta \end{aligned}$$

Da das Zusammenfügen zweier Wärmebäder gleicher Temperatur wieder ein Wärmebad ergibt, kann diese Aussage folgendermaßen vereinfacht werden:

$$\begin{aligned} 2a'_m \circ w_\vartheta(2E_w + 2\Delta E) &\leftrightarrow a''_m \circ a_m \circ w_\vartheta(2E_w + 2\Delta E) \\ \iff 2a'_m(E_m - \Delta E) &\leftrightarrow a''_m(E_m - 2\Delta E) \circ a_m(E_m). \end{aligned}$$

Die letzte Aussage beinhaltet die Reversibilität des Energieaustausches zwischen mechanischen Systemen, ist also richtig – und damit auch die Behauptung.

Verallgemeinerung der Argumentation ergibt:

Die natürliche Irreversibilität der Dissipation mechanischer Energie ist bei konstanter Temperatur proportional zur dissipierten Energie. Die Proportionalitätskonstante nimmt mit wachsender Temperatur monoton ab.

Der zweite Teil der Aussage ergab sich schon früher [1].

3 Erweiterung der Irreversibilitätsmessung auf adiabatische Prozesse

Bisher wurden die Irreversibilitäten von Gesamtprozessen gemessen, wie z. B. der Temperaturannäherung zwischen zwei Körpern aufgrund von Wärmeleitung. Da es sehr viele solcher Prozesse gibt, müssten sehr viele Messungen durchgeführt werden, um für alle angeben zu können, wie stark unumkehrbar sie sind. Ökonomischer wäre es, wenn man den Zustandsänderungen der beteiligten Systeme einzeln Irreversibilitäten zuordnen und die Irreversibilität des Gesamtprozesses additiv aus denen der Zustandsänderungen der beteiligten Systeme zusammensetzen könnte: Um beispielsweise den Austausch der Energie ΔE zwischen zwei Körpern A und B aufgrund von Wärmeleitung für je fünf verschiedene Anfangstemperaturen ϑ_A und ϑ_B der beiden Körper zu untersuchen, brauchte man dann statt der bisher erforderlichen 25 Messungen (für die möglichen Kombinationen der Anfangstemperaturen) nur deren zehn (nämlich fünf für jeden Körper). Hier tritt jedoch folgende Schwierigkeit auf: Bisher können Irreversibilitäten nur von natürlichen, und das heißt insbesondere isenergetischen, Prozessen bestimmt werden. Die Zustandsänderung der an solchen natürlichen Prozessen beteiligten Systeme sind aber i. a. nicht isenergetisch. Im Gegenteil: Die meisten natürlichen Vorgänge bestehen in einem Energieaustausch zwischen Systemen.

Formal haben wir also folgende Situation: Die Zerlegung

$$I'[a_1 \circ b_1, a_2 \circ b_2] = I'[a_1, a_2] + I'[b_1, b_2]$$

ist i. A. nicht möglich.

3.1 Mechanische Systeme und Prozesse

Das Ziel ist also die Bestimmung der Irreversibilität von mit Energieänderung verbundenen Prozessen. Es stellt sich damit die Frage, wie man die Energie eines Systems ändern kann, ohne dass außerhalb etwas Unumkehrbares passiert.

Dafür kann sich aber bereits an dieser Stelle ein Gefühl entwickelt haben, z. B. anhand folgender Experimente [3]:

1. Bei dem Vergleich der Irreversibilitäten isothermer Druckänderungen von (idealen) Gasen werden zunächst durch die Expansion eines Gases Gewichtsstücke gehoben, die dann ihrerseits die Kompression eines anderen Gases bewirken.
2. Zum Vergleich der Irreversibilitäten chemischer Reaktionen kann man diese in elektrochemischen Zellen ablaufen lassen, mit einer Reaktion also elektrische Energie gewinnen, mit der die zweite zurückgespult wird.

Bei vielen Irreversibilitätsmessungen wird also die Energie zunächst auf ein mechanisches (bzw. elektrisches) System übertragen und dann von diesem wieder abgegeben.

Das führt auf die Betrachtung (bzw. die Wiederholung) der Eigenschaften mechanischer (bzw. elektrischer) Systeme mit folgenden Eigenschaften:

1. Natürliche Prozesse mechanischer Systeme sind reversibel.

2. Zu jedem mit Energieänderung verbundenen mechanischen Prozess kann man einen zweiten mechanischen Prozess finden, so dass beide zusammen „von selbst“ ablaufen, nach 1 also reversibel sind.
3. Die Übertragung von Energie von einem beliebigen System A auf ein mechanisches System M ist umkehrbar in folgendem Sinne: Energie, die im Rahmen eines natürlichen Prozesses von A auf M übertragen wurde, kann so wieder von M an A abgegeben werden, dass der zusammengesetzte Prozess natürlich ist. Oder einfacher ausgedrückt: Ein mechanisches System kann alle ihm übertragene Energie „von allein“ wieder abgeben.

Die so eingeführten mechanischen Systeme stellen eine Idealisierung an bestimmten Systemen gemachter Erfahrungen dar. In der Praxis können Systeme als mechanisch betrachtet werden, wenn die durch sie (z. B. durch Reibung) verursachten Irreversibilitäten im Rahmen der angestrebten Genauigkeit vernachlässigt werden können.

3.2 Messverfahren für die (adiabatische) Irreversibilität

Diese Eigenschaften mechanischer Systeme legen es nahe, die beim Irreversibilitätsvergleich mit Energieänderungen verbundenen Prozessen notwendige Energieanpassung mit Hilfe von mechanischen Prozessen vorzunehmen. Ausgedrückt als Messverfahren für die (adiabatische) Irreversibilität (der Zusatz „adiabatisch“ wird meist fortgelassen):

1. *Gleichheit*: Zwei Prozesse sind gleich irreversibel, wenn sie sich mit Hilfe einer Zustandsänderung eines mechanischen Systems gegenseitig zurückspulen können.

$$\text{Formal: } I[a_1, a_2] = I[b_1, b_2] \iff$$

Es gibt einen mechanischen Prozess μ mit Anfangszustand m_1 und Endzustand m_2 , so dass gilt:

$$a_1 \circ b_2 \circ m_1 \leftrightarrow a_2 \circ b_1 \circ m_2 \iff \alpha \ominus \beta \oplus \mu \text{ ist natürlich reversibel.}$$

2. *Vielfachheit*: Ein Prozess α heißt doppelt so irreversibel wie ein Prozess β , wenn $\alpha \beta$ mit Hilfe eines mechanischen Prozesses zweimal zurückspulen kann und wenn umgekehrt β zweimal ablaufen muss, um α mittels eines mechanischen Prozesses zurückspulen zu können.

$$\text{Formal: } I[a_1, a_2] = 2I[b_1, b_2] \iff$$

Es gibt einen mechanischen Prozess μ mit Anfangszustand m_1 und Endzustand m_2 , so dass gilt:

$$a_1 \circ 2b_2 \circ m_1 \leftrightarrow a_2 \circ 2b_1 \circ m_2$$

oder allgemein:

$$I[a_1, a_2] = z \cdot I[b_1, b_2] \iff$$

Es gibt einen mechanischen Prozess μ , mit dem gilt:

$$\alpha \ominus z \cdot \beta \oplus \mu \text{ ist natürlich reversibel.}$$

Da mit dem bisherigen Verfahren die natürlichen Irreversibilitäten aller natürlichen Prozesse und ihrer Umkehrungen gemessen werden konnten (vgl. [1]), können mit Hilfe des neuen Messverfahrens offenbar alle die Prozesse (bzw. ihre Umkehrungen) miteinander verglichen werden, die zusammen mit einem mechanischen Prozess „von selbst“ ablaufen. Solche Prozesse nennen wir adiabatisch:

Ein Prozess heißt adiabatisch ((adiabatisch) irreversibel, (adiabatisch) reversibel), wenn er zusammen mit einem mechanischen Prozess einen natürlichen (natürlich irreversiblen, natürlich reversiblen) Prozess bildet.

Diese Definition der Adiabasie deckt sich fast, aber nicht ganz mit der üblichen: So ist nach dieser Definition die isochore Temperaturerhöhung eines Systems ein adiabatischer Prozess, während die Eigenschaft der Adiabasie üblicherweise von der Art der Energiezufuhr abhängt. Dieser leichte Bedeutungswandel ist nötig, damit Prozesse weiterhin eindeutig durch Anfangs- und Endzustand charakterisiert sind.

Mit den eingeführten Bezeichnungen kann die Definition der (adiabatischen) Irreversibilität folgendermaßen aufgeschrieben werden:

Irreversibilitätsmessung

1. $I(\alpha) > I(\beta) \iff \alpha \ominus \beta$ ist irreversibel,
2. $I(\alpha) = z \cdot I(\beta) \iff \alpha \ominus z \cdot \beta$ ist reversibel.

3.3 Folgerungen aus dem Messverfahren

Die folgenden Eigenschaften der Irreversibilität folgen direkt aus der Definition:

1. Aufgrund der Eigenschaften mechanischer Systeme läuft das neue Messverfahren darauf hinaus, allen mechanischen Zustandsänderungen – auch denen, die mit Energieänderung verbunden sind – die Irreversibilität null zuzuordnen.
2. Verabredet man für beide Messverfahren denselben Einheitsprozess, dann stimmen für jeden natürlichen Prozess beide Irreversibilitätsmaße überein.
3. Aus 1. und 2. folgt: Die Irreversibilität eines adiabatischen Prozesses ist gleich der natürlichen Irreversibilität des zugehörigen natürlichen Prozesses.

Die Bedeutung der Irreversibilität soll am Beispiel der mit Temperaturerhöhung verbundenen Dissipation mechanischer Energie erläutert werden:

Beispiel

Sei α der Prozess „Dissipation der mechanischen Energie ΔE an einem Körper der Anfangstemperatur ϑ_0 “, bei dem sich also die Energie eines mechanischen Systems M zugunsten einer entsprechenden isochoren Energiezunahme (und damit Temperaturerhöhung) eines thermischen Systems T verringert:

$$\begin{aligned}
\alpha &= [a(E, \vartheta_0) \circ m(E_m), a_1(E + \Delta E, \vartheta_0 + \Delta \vartheta) \circ m_1(E_m - \Delta E)] \\
&= [a(E, \vartheta_0), a_1(E + \Delta E, \vartheta_0 + \Delta \vartheta)] \oplus [m(E_m), m_1(E_m - \Delta E)] \\
&= \alpha_t \oplus \alpha_m
\end{aligned}$$

1) Die Zustandsänderung von T bildet also zusammen mit der Energieabnahme von M den natürlich irreversiblen Prozess „Dissipation mechanischer Energie“. Mit anderen Worten:

Die Temperaturerhöhung eines Körpers ist ein irreversibler Prozess.

2) Der Prozess β unterscheidet sich von α nur durch einen größeren Energieumsatz $\Delta E' > \Delta E$ ($\implies \Delta \vartheta' > \Delta \vartheta$):

$$\begin{aligned}
\beta &= [a(E, \vartheta_0), a_2(E + \Delta E', \vartheta_0 + \Delta \vartheta')] \oplus [m(E_m), m_2(E_m - \Delta E')] \\
&= \beta_t \oplus \beta_m.
\end{aligned}$$

β kann α offenbar zurückspulen: Wenn nämlich zunächst die Energie $\Delta E'$ von M auf T und anschließend ΔE von T auf M übertragen wird, dann ist im Endeffekt die Energie $\Delta E' - \Delta E > 0$ in T dissipiert worden. β_t kann also α_t durch den mechanischen Prozess $\beta_m \ominus \alpha_m$ („Energieabnahme von M um $\Delta E' - \Delta E$ “) zurückspulen, d. h. β_t ist stärker irreversibel als α_t .

Formal ergibt sich dieses Ergebnis folgendermaßen:

$$\begin{aligned}
\beta \ominus \alpha &= [a(E, \vartheta_0) \circ a_1(E + \Delta E, \vartheta_0 + \Delta \vartheta), a_2(E + \Delta E', \vartheta_0 + \Delta \vartheta') \circ a(E, \vartheta_0)] \\
&\quad \oplus [m(E_m) \circ m_1(E_m - \Delta E), m_2(E_m - \Delta E') \circ m(E_m)] \\
&= [a_1(E + \Delta E, \vartheta_0 + \Delta \vartheta), a_2(E + \Delta E', \vartheta_0 + \Delta \vartheta')] \oplus [m_1(E_m - \Delta E), m_2(E_m - \Delta E')] \\
&= (\beta_t \ominus \alpha_t) \oplus (\beta_m \ominus \alpha_m).
\end{aligned}$$

$\beta \ominus \alpha$ stellt also die natürlich irreversible Dissipation der Energie $\Delta E' - \Delta E$ dar; d. h. aber gerade, dass $\beta_t \ominus \alpha_t$ irreversibel ist und damit β_t stärker irreversibel als α_t .

Bei fester Anfangstemperatur ist die Temperaturerhöhung eines Körpers um $\Delta \vartheta$ umso stärker irreversibel, je größer $\Delta \vartheta$ ist.

3) Der Prozess γ unterscheidet sich von α durch den doppelt so großen Energieumsatz (und damit durch eine doppelt so große Temperaturerhöhung von T). Nach 2) ist γ stärker irreversibel als α . Dass γ aber weniger als doppelt so irreversibel ist, kann man sich folgendermaßen überlegen: Wenn α zweimal in natürlicher Richtung und γ einmal entgegengesetzt dazu abläuft, kann man erreichen, dass M an dem Gesamtprozess gar nicht beteiligt ist.

Drei Exemplare von T liegen anfänglich mit den Temperaturen ϑ_0 , ϑ_0 und $\vartheta_0 + 2\Delta \vartheta_0$ und schließlich mit ϑ_0 , $\vartheta_0 + \Delta \vartheta_0$ und $\vartheta_0 + \Delta \vartheta_0$ vor. Diese Zustandsänderung läuft durch Wärmeleitung von selbst ab, an der ein Exemplar von T mit der Anfangstemperatur ϑ_0

nicht beteiligt ist. Der Prozess α_t kann also γ_t durch zweimaliges Ablaufen zurückspulen (sogar ohne Hilfe eines mechanischen Prozesses!). D. h. $2\alpha_t$ ist stärker irreversibel als γ_t , und damit ist γ_t weniger als zweimal so stark irreversibel wie α_t . Das ist auch das, was man anschaulich erwartet: Dissipation einer bestimmten Energiemenge (hier: $2\Delta E$) ist umso irreversibler, je kleiner die bewirkte Temperaturerhöhung ist.

Formal:

$$\begin{aligned} 2\alpha \ominus \gamma &= 2\alpha_t \ominus \gamma_t \oplus (2\alpha_m \ominus \gamma_m) \\ &= [2a(E, \vartheta_0) \circ a_3(E + 2\Delta E, \vartheta_0 + 2\Delta\vartheta), 2a_1(E + \Delta E, \vartheta_0 + \Delta\vartheta) \circ a(E, \vartheta_0)] \\ &\quad \oplus [2m(E_m) \circ m_3(E_m - 2\Delta E), 2m_1(E_m - \Delta E) \circ m(E_m)]. \end{aligned}$$

$2\alpha \ominus \gamma$ stellt also den Temperatúrausgleich zwischen gleichen Körpern mit den Temperaturen ϑ_0 und $\vartheta_0 + 2\Delta\vartheta$ verbunden mit einem Energieaustausch zwischen mechanischen Systemen dar. $2\alpha \ominus \gamma$ ist also natürlich irreversibel und damit $2\alpha_t \ominus \gamma_t$ irreversibel.

In diesem Spezialfall kann man auch kürzer argumentieren: $2\alpha_t \ominus \gamma_t$ ist ein Temperatúrausgleichsprozess und damit natürlich irreversibel. $2\alpha_t \ominus \gamma_t$ ist deshalb insbesondere (adiabatisch) irreversibel. Das Ergebnis ist außerdem eine Folge von 4.

Verallgemeinerung der Argumentation ergibt:

Bei fester Anfangstemperatur ist die Irreversibilität der Temperaturerhöhung eines Körpers eine konvexe Funktion von $\Delta\vartheta$.

4) Schon früher hatten wir gesehen, dass die natürliche Irreversibilität der Energiedissipation mit abnehmender Temperatur wächst [1]. Der Satz war zwar nur für die isotherme Dissipation formuliert worden, die Ableitung war jedoch allgemeiner. Der Sachverhalt kann jetzt folgendermaßen formuliert werden:

Die Erhöhung der Temperatur eines Körpers um $\Delta\vartheta$ ist umso stärker irreversibel, je niedriger die Anfangstemperatur des Körpers ist.

Die wesentlichen Charakteristika des bekannten Verhaltens

$$\Delta S = C \ln \frac{T_0 + \Delta T}{T_0}$$

haben sich so ohne Mathematik allein aufgrund der Eigenschaften mechanischer Systeme und der natürlichen Irreversibilität der Wärmeleitung ergeben.

3.4 Isochore Temperaturerhöhung idealer Gase

Um die Tragfähigkeit der bisherigen Begriffsbildung zu demonstrieren, soll anhand eines bekannten Beispiels gezeigt werden, wie quantitative Ergebnisse abgeleitet werden können. Bei dem Beispiel müssen die Kenntnis des 1. Hauptsatzes der Thermodynamik und der Eigenschaften idealer Gase sowie einige mathematische Fertigkeiten vorausgesetzt werden. Es wird sich jedoch zeigen, dass die in den folgenden Kapiteln angestellten Überlegungen unabhängig vom Ergebnis dieses Abschnittes sind.

Bestimmt werden soll die Irreversibilität der isochoren Temperaturerhöhung eines idealen Gases $[a_0(\theta_0, V), a_h(\theta_h, V)]$. Dabei wird zur Beschreibung die Ideale-Gas-Temperatur

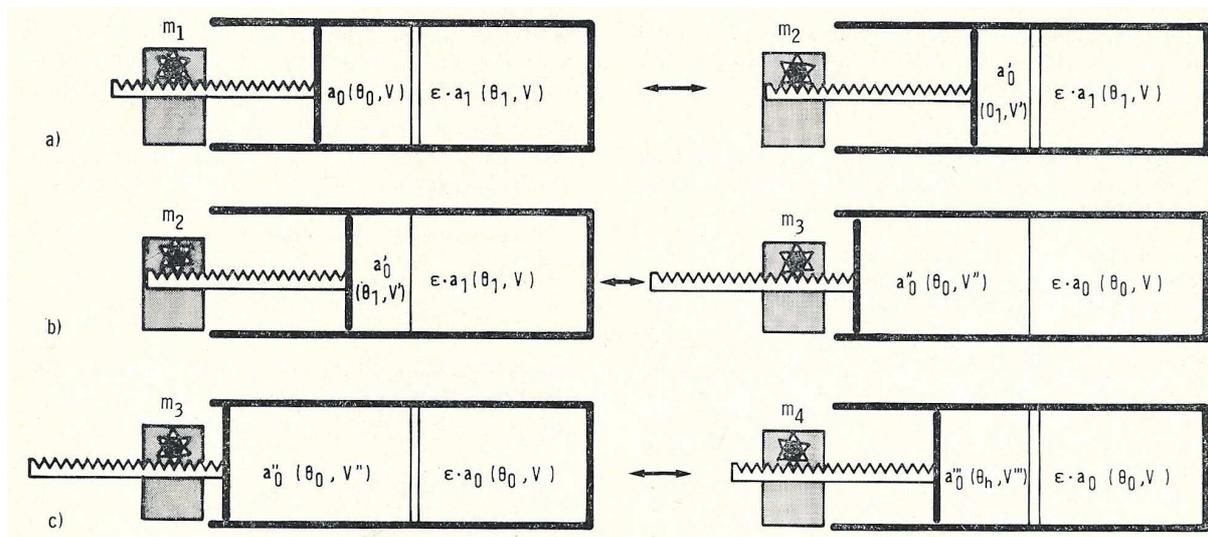


Abbildung 2: Zurückspulen der Temperaturerhöhung von θ_0 auf θ_1 durch Temperaturerhöhung von θ_0 auf θ_h mit Hilfe eines mechanischen Systems: a) Adiabatische Kompression von System 1, b) Isochore Abkühlung von System 2 und polytrope Expansion von System 1, c) Adiabatische Kompression von System 1

θ benutzt. Als Vergleichsprozess diene $[a_0(\theta_0, V), a_1(\theta_1, V)]$. Genauer soll also bestimmt werden:

$$\frac{I[a_0, a_h]}{I[a_0, a_1]}$$

Das Berechnungsverfahren lehnt sich eng an die bisherige Argumentation an: Es wird untersucht, wie oft die eine Temperaturerhöhung die andere mit Hilfe eines mechanischen Systems zurückspulen kann. Dazu wird die Größe einer Gasmenge 2 ($\epsilon \cdot n$ Mole im Volumen $\epsilon \cdot V$ bestimmt, die durch die Erwärmung einer vorgegebenen Menge 1 desselben Gases (n Mole im Volumen V) von θ_0 auf θ_h abgekühlt werden kann von θ_1 auf θ_0 .

Das gestellte Problem könnte auch gelöst werden durch die Berechnung einer periodisch arbeitenden Wärmekraftmaschine. Wir beschränken uns hier jedoch auf die Erwähnung dieses Verfahrens, weil es zwar die Verbindung zur üblichen Entropieeinführung sichtbar machte – und dadurch den meisten Lesern vielleicht zunächst vertrauter erschiene –, es sich aber nicht so nahtlos in die hier entwickelte Argumentationskette eingliederte.

Die Mengen 1 und 2 eines idealen Gases seien adiabatisch in einem Zylinder eingeschlossen. Durch ein mechanisches System M sei mittels eines beweglichen Kolbens das Volumen von 1 veränderbar, während das Volumen von 2 aufgrund einer starren Trennwand zwischen 1 und 2 konstant bleibt (Abb. 2).

Im Folgenden wird der Anfangszustand

$$\underbrace{a_0(\theta_0, V)}_{\text{System 1}} \circ \underbrace{\epsilon \cdot a_1(\theta_1, V)}_{\text{System 2}} \circ \underbrace{m_1}_M$$

schrittweise quasistatisch – und damit reversibel – überführt in den Endzustand

$$a_h(\theta_h, V) \circ \epsilon \cdot a_0(\theta_0, V) \circ m_4$$

1. Schritt (Abb. 2a)

1 und 2 sind durch eine adiabatische Wand getrennt. System 1 wird durch M so weit komprimiert, dass sich seine Temperatur auf θ_1 erhöht:

$$a_0(\theta_0, V) \circ m_1 \leftrightarrow a'_0(\theta_1, V') \circ m_2.$$

Für V' gilt nach der entsprechenden Adiabatengleichung ($\kappa = \frac{C_p}{C_v}$ = Adiabatenkoeffizient, C_p und C_v molare Wärmekapazitäten bei isobarer bzw. isochorer Erwärmung)

$$V' = V \left(\frac{\theta_0}{\theta_1} \right)^{\frac{1}{\kappa-1}} \quad (3.1)$$

2. Schritt (Abb. 2b)

Die Trennwand wird wärmedurchlässig gemacht. System 1 expandiert so weit, bis die Temperatur von 1 und 2 auf θ_0 abgenommen hat. 2 erfährt dabei eine isochore Abkühlung, 1 eine polytrope Expansion:

$$a'_0(\theta_1, V') \circ \varepsilon \cdot a_1(\theta_1, V) \circ m_2 \leftrightarrow a''_0(\theta_0, V'') \circ \varepsilon \cdot a_0(\theta_0, V) \circ m_3.$$

V'' kann durch Anwendung des 1. Hauptsatzes auf System 1 berechnet werden (R = universelle Gaskonstante):

$$\begin{aligned} dU &= dQ + dW \\ \Leftrightarrow nC_v d\theta &= -\varepsilon \cdot n \cdot C_v d\theta - p dV \\ &= -\varepsilon \cdot n \cdot C_v d\theta - \frac{nR\theta}{V} dV \\ \Leftrightarrow (1 + \varepsilon)C_v d(\ln \theta) + R d(\ln V) &= 0 \\ \Leftrightarrow \ln \frac{\theta_0}{\theta_1} + \ln \left(\frac{V''}{V'} \right)^{\frac{R}{C_v(1+\varepsilon)}} &= 0 \\ \Leftrightarrow \theta_0 \cdot V''^{\frac{\kappa-1}{1+\varepsilon}} &= \theta_1 V'^{\frac{\kappa-1}{1+\varepsilon}} \\ \Leftrightarrow V'' &= V' \left(\frac{\theta_1}{\theta_0} \right)^{\frac{1+\varepsilon}{\kappa-1}} = V \left(\frac{\theta_1}{\theta_0} \right)^{\frac{\varepsilon}{\kappa-1}}. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Bei der Ableitung wurde die Zustandsgleichung für ideale Gase $p \cdot V = n \cdot R \cdot \theta$ verwendet.

3. Schritt (Abb. 2c)

Beide Systeme sind jetzt wieder adiabatisch getrennt. System 1 wird durch M komprimiert, bis sich die Temperatur auf θ_h erhöht hat:

$$a''_0(\theta_0, V'') \circ m_3 \leftrightarrow a'''_0(\theta_h, V''') \circ m_4.$$

Da 1 adiabatisch komprimiert wird, gilt:

$$V''' = V'' \left(\frac{\theta_0}{\theta_h} \right)^{\frac{1}{\kappa-1}} \quad (3.3)$$

$$= V \left(\frac{\theta_1}{\theta_0} \right)^{\frac{\varepsilon}{\kappa-1}} \left(\frac{\theta_0}{\theta_h} \right)^{\frac{1}{\kappa-1}}. \quad (3.4)$$

Soll System 1 eine isochore Erwärmung erfahren haben, muss gelten:

$$\begin{aligned}
 V''' &= V \\
 \Leftrightarrow \left(\frac{\theta_1}{\theta_0}\right)^{\frac{\varepsilon}{\kappa-1}} \left(\frac{\theta_0}{\theta_h}\right)^{\frac{1}{\kappa-1}} &= 1 \\
 \varepsilon \ln\left(\frac{\theta_1}{\theta_0}\right) + \ln\left(\frac{\theta_0}{\theta_h}\right) &= 0 \\
 \Leftrightarrow \varepsilon &= \frac{\ln(\theta_h/\theta_0)}{\ln(\theta_1/\theta_0)}. \tag{3.5}
 \end{aligned}$$

Mit diesem ε haben wir insgesamt

$$a_0(\theta_0, V) \circ \varepsilon \cdot a_1(\theta_1, V) \circ m_1 \leftrightarrow a_h(\theta_h, V) \circ \varepsilon \cdot a_0(\theta_0, V) \circ m_4.$$

Für die (adiabatische) Irreversibilität der isochoren Erwärmung eines idealen Gases gilt also

$$\begin{aligned}
 I[a_0, a_h] &= \varepsilon \cdot I[a_0, a_1] \\
 \Leftrightarrow \frac{I(\theta_0, \theta_h)}{\ln(\theta_h/\theta_0)} &= \frac{I(\theta_0, \theta_1)}{\ln(\theta_1/\theta_0)} \tag{3.6}
 \end{aligned}$$

$$\Leftrightarrow I(\theta_0, \theta) \sim \ln \frac{\theta}{\theta_0}. \tag{3.7}$$

4 Einführung der Entropie

Im letzten Kapitel war die Bestimmung der Unumkehrbarkeit dadurch vereinfacht worden, dass statt komplizierter Gesamtprozesse die Zustandsänderungen der beteiligten Systeme betrachtet wurden. Eine weitere Vergrößerung der Übersichtlichkeit kann folgendermaßen erreicht werden:

Um die Irreversibilität beliebiger Prozesse eines Systems bestimmen zu können, genügt es, die Irreversibilitäten der Zustandsänderungen mit einem bestimmten Anfangszustand zu kennen:

$$I[b, c] = I[b, a_0] + I[a_0, c] = I[a_0, c] - I[a_0, b] \tag{4.1}$$

Dieser Umstand beruht entscheidend darauf, dass die Irreversibilität so eingeführt wurde, dass sie nur von Anfangs- und Endzustand eines Prozesses, nicht aber vom „Weg“ abhängt. Man kann also nach (4.1) die Irreversibilität ausdrücken als Differenz der Werte einer Zustandsfunktion:

$$I[b, c] = S(c) - S(b). \tag{4.2}$$

Die Zustandsfunktion S heißt *Entropie*. Da gemäß (4.2) nur Entropiedifferenzen definiert sind, ist S für jedes System nur bis auf eine additive Konstante bestimmt, selbst wenn I durch Wahl der Einheit festgelegt ist. Das bedeutet, dass der Wert von S für einen

beliebigen Zustand willkürlich vorgegeben werden kann. Vergleich von (4.1) und (4.2) legt nahe:

$$S(c) := I[a_0, c] \implies S(a_0) = 0$$

Bisher können nur Prozesse miteinander verglichen werden, die zusammen mit einem mechanischen Prozess ablaufen können (also adiabatische Prozesse), d. h. insbesondere solche geschlossener Systeme: Teilchenaustausch ist bisher ausgeschlossen.

Um zu einer naheliegenden Verallgemeinerung zu kommen, muss man sich klarmachen, dass aus der Additivität der Irreversibilität – fast – die der Entropie folgt: Für beliebige adiabatische Prozesse $\alpha = [a_1, a_2]$ und $\beta = [b_1, b_2]$ gilt nämlich:

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

Da die beiden Seiten von verschiedenen Variablen abhängen, kann die Gleichung nur richtig sein, wenn für beliebige Zustände gilt:

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

Da die Entropie aber sowieso nur bis auf eine Konstante definiert ist, können wir diese auch so wählen, dass gilt:

$$S(a \circ b) = S(a) + S(b). \quad (4.3)$$

Die Bedeutung dieser Wahl kann man sich folgendermaßen klarmachen: Die Entropie ist für jedes System bis auf eine Konstante bestimmt; diese kann für jedes System beliebig gewählt werden. Gleichung (4.3) bedeutet nun, dass mit der Festlegung des Entropienullpunktes für ein System dieser damit auch für alle Vielfachen dieses Systems bestimmt ist:

$$S(E_0, V_0, N_0) = 0 \iff S(nE_0, nV_0, nN_0) = 0 \quad (4.4)$$

Aufgrund der Einführung und der schon durchgeführten Überlegungen und Experimente können bereits folgende wichtige Aussagen über die Entropie gemacht werden:

Eigenschaften der Entropie

1. *Die Entropie nimmt bei natürlichen Prozessen zu, oder: Die Entropie kann in abgeschlossenen Systemen nicht abnehmen.*
2. *Die Entropie nimmt bei adiabatischen Prozessen zu, oder: In einem adiabatisch abgeschlossenen System kann die Entropie nicht abnehmen.*
3. *Der Entropiezuwachs ist ein Maß für die Irreversibilität eines Prozesses.*

(Diese Aussagen gelten definitionsgemäß.)

Einfache Schlussfolgerungen stellen folgende Aussagen dar:

4. *Isometrische Energiezufuhr führt zu Entropieerhöhung:*

$$\frac{\partial S}{\partial E} > 0 \iff \frac{\partial S}{\partial \vartheta} > 0. \quad (4.5)$$

5. Für die isotherme Dissipation mechanischer Energie (und damit für Wärmebäder) gilt

$$\Delta S = c(\vartheta)\Delta E, \quad (4.6)$$

wobei $c(\vartheta)$ eine monoton fallende Funktion der Temperatur ist.

6. Für isochore Temperaturänderungen idealer Gase gilt wegen (3.7)

$$\Delta S(\theta_0 \rightarrow \theta) \sim \ln \theta/\theta_0. \quad (4.7)$$

Allerdings ist noch nicht ohne weiteres der Zusammenhang mit der üblichen Definition der Entropie über die Gleichung

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} \quad (4.8)$$

zu erkennen. Da eine ausführliche Darstellung den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde (siehe dazu [4]), müssen hier einige kurze Andeutungen genügen:

Gleichung (4.6) und die in ähnlicher Weise ausgewertete Irreversibilität der Wärmeleitung legen es nahe, als Maß für die mit einer Energieänderung einhergehende Entropieänderung eines Systems eine neue Größe einzuführen – die absolute Temperatur T –, die so zu einer aus Energie und Entropie abgeleiteten Größe wird. Gleichung (4.8) ist dann eine direkte Folge der Temperaturdefinition. Ihre große praktische Bedeutung erhält die Gleichung jedoch erst durch den Zusammenhang zwischen absoluter Temperatur und Temperatur des idealen Gases: Aus (4.7) folgt nämlich die Proportionalität der beiden Temperaturbegriffe, so dass nach geeigneter Wahl der Entropieeinheit beide identifiziert werden können.

Aufgrund dieses Vorgehens stellt der Ausdruck (4.8) die Präzisierung eines Messverfahrens dar, das gezielt zur Beschreibung bestimmter Phänomene entwickelt wurde, während sein Zusammenhang mit diesen Erfahrungen sonst meist – wenn überhaupt – erst nachträglich anhand von Beispielen deutlich gemacht wird.

5 Schlussbemerkungen

Die Entropie wurde, ausgehend von alltäglichen Phänomenen wie Reibung und Wärmeleitung, ohne Verwendung höherer Mathematik als eine Größe eingeführt, deren Änderung die Unumkehrbarkeit von Prozessen beschreibt. Darüber hinaus wurde die Bedeutung der idealen Gase für die Entwicklung des Entropiebegriffes angedeutet: Zwar ist zum Verständnis von (4.8) eine genaue Kenntnis des Verhaltens idealer Gase nötig; bei der Ableitung der Begriffe „Irreversibilität“ und „Entropie“ und vieler darauf beruhender Folgerungen braucht diese Kenntnis aber nicht vorausgesetzt zu werden. Dieser Umstand macht es möglich, einen wichtigen Teil der Argumente bereits in der Sekundarstufe I zu entwickeln.

Mit der klassischen Darstellung der Thermodynamik vertraute Leser werden die explizite Erwähnung des 2. Hauptsatzes vermissen. Seine Bedeutung sei deshalb noch kurz verdeutlicht:

Die folgenden zwei Aussagen bilden die entscheidende empirische Basis der hier entwickelten Argumentation:

1. Von zwei beliebigen natürlich irreversiblen Prozessen kann mindestens einer den anderen zurückspulen.
2. Natürlich irreversible Prozesse können sich nicht beliebig häufig zurückspulen. Mit anderen Worten: Ein Prozess muss mindestens teilweise ablaufen, um einen irreversiblen Prozess zurückzuspulen.

Auf Aussage 1 beruht die Universalität der Irreversibilitätsmessung; Aussage 2 stellt sicher, dass die Messung immer zu endlichen Ergebnissen führt.

Aufgrund dieser Aussagen kann der Entropiebegriff entwickelt werden. Um den entstehenden Begriffsapparat aber auf die Wirklichkeit anwenden zu können, müssen Aussagen darüber gemacht werden, welche Prozesse irreversibel sind. Der 2. Hauptsatz stellt das Ergebnis entsprechender Untersuchungen dar: Danach ist eine ganz bestimmte Klasse von Prozessen irreversibel. In traditionellen Darstellungen kann man nachlesen, wie daraus die Irreversibilität anderer Prozessklassen gefolgert werden kann (Äquivalenz verschiedener Formulierungen des 2. Hauptsatzes).

Ist man nicht so sehr an einem axiomatischen Aufbau interessiert – und diesen Standpunkt nehmen wir in diesem Aufsatz ein, weil wir ihn in der Schule für angemessen halten –, kann man von der „offensichtlichen“ Unumkehrbarkeit bestimmter Prozesse ausgehen. In diesem Sinne haben wir hier die Irreversibilität von Dissipations- und Wärmeleitungs Vorgängen vorausgesetzt.

Zur Darstellung weiterer Anwendbarkeit der Begriffe fehlte leider der Platz. Sie soll deshalb in zwei abschließenden Bemerkungen angedeutet werden:

1. Zum Einstieg in die chemische Thermodynamik bietet sich die Elektrochemie an: Die Irreversibilität chemischer Reaktionen wird dadurch verglichen, dass diese sich in elektrochemischen Zellen gegenseitig zurückspulen.
2. Zentrale Aussage der Veranschaulichung des Entropiebegriffes durch Ordnungsvorstellungen ist folgender Satz: „Spontane Entstehung von Ordnung wird immer kompensiert durch Entstehung von Unordnung“. Die Verbindung zum hier verwendeten Begriff des Zurückspulens ist offensichtlich.

Literatur

- [1] U. BACKHAUS - H. J. SCHLICHTING: Die Unumkehrbarkeit natürlicher Vorgänge – Phänomenologie und Messung als Vorbereitung des Entropiebegriffs.-MNU 34 (1981) 153-160.
- [2] R. GILES: Mathematical Foundations of Thermodynamics.- Oxford: Pergamon 1964.
- [3] U. BACKHAUS - H. J. SCHLICHTING: Die Entropie als Brücke zwischen Physik und Chemie. – Vortrag auf der Hauptversammlung 1981 in Düsseldorf.
- [4] U. BACKHAUS - H. J. SCHLICHTING: Der Zusammenhang zwischen Energie, Entropie und Temperatur. In: A. SCHARMANN (Hrsg): Vorträge der Frühjahrstagung der DPG 1980. – Gießen 1980.