

## 163 Der Entropiesatz

### ZUSAMMENFASSUNG

Der zweite Hauptsatz oder Entropiesatz macht eine einfache Aussage: Entropie kann erzeugt, aber nicht vernichtet werden. Man trifft noch oft Formulierungen an, in denen die Entropie nicht erwähnt wird. Stattdessen werden Auswirkungen des Entropiesatzes in speziellen Situationen beschrieben. Manchmal werden mehrere unterschiedliche, aber äquivalente Formulierungen des zweiten Hauptsatzes eingeführt.

### Gegenstand

Der zweite Hauptsatz begegnet den Studierenden in verschiedenen Formulierungen.

*Wärme fließt von selbst immer nur vom wärmeren zum kälteren Körper, nie umgekehrt.*

*Es gibt keine periodisch arbeitende Maschine, die nichts anderes tut als Wärme in Arbeit zu verwandeln.*

*Es gibt irreversible Vorgänge.*

### Mängel

Der zweite Hauptsatz macht eine einfache Aussage über die Entropie: Entropie kann erzeugt, aber nicht vernichtet werden. Wir wollen ihn in dieser Form *Entropiesatz* nennen. Er gehört damit in die Reihe von ähnlichen Aussagen über die Erhaltung oder Nichterhaltung mengenartiger Größen. Nur selten wird er aber so ausgesprochen. Stattdessen formuliert man ihn oft, ohne den Begriff Entropie zu verwenden. Wie ist das aber überhaupt möglich? Indem man Konsequenzen aus dem „unsymmetrischen“ Verhalten der Entropie beschreibt.

Diese Art, mit der Kernaussage des zweiten Hauptsatzes umzugehen, hat Nachteile.

Wir wollen einige Formulierungen, die bekannten Lehrbüchern entnommen sind, die aber zum Teil auf die Arbeiten der großen Thermodynamiker Ende des 19. und Anfang des 20. Jahrhunderts zurückgehen, diskutieren.

1. Clausius, dem ja die Erfindung oder Einführung der Entropie zugeschrieben wird, formulierte den zweiten Hauptsatz auf verschiedene Arten, unter anderem so:

*Die Wärme kann nicht von selbst aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen.* [1]

Ganz ähnlich findet man diese Aussage auch in modernen Lehrbüchern, etwa:

*Ein Prozess, bei dem letztlich nichts anderes geschieht als dass Wärmeenergie einem kälteren Reservoir entnommen und dieselbe Menge an Wärmeenergie einem wärmeren Reservoir zugeführt wird, ist unmöglich.*

oder:

*Wärme fließt von selbst immer nur vom wärmeren zum kälteren Körper, nie umgekehrt.*

Wenn wir es uns nicht versagen, das Wort Entropie zu verwenden, können wir den verbotenen Prozess, von dem in den vorstehenden Aussagen die Rede ist, auch so beschreiben: Wärme  $Q$  geht nicht von selbst von einem kälteren zu einem wärmeren Körper über. Wegen der Gültigkeit von

$$dQ = TdS \quad (1)$$

ist mit einem Wärmestrom ein Entropiestrom verbunden. Es gilt also auch: Entropie fließt von selbst immer nur vom wärmeren zum kälteren Körper. Nun wird beim Übergang der Entropie vom wärmeren zum kälteren Körper zusätzliche Entropie erzeugt. Beim umgekehrten Vorgang müsste also Entropie vernichtet werden. Das verbietet aber der zweite Hauptsatz.

Wir sehen, dass der Satz im Wesentlichen dieselbe Aussage macht, wie etwa der folgende:

*Wasser fließt von selbst immer nur den Berg hinunter, nie umgekehrt.*

Auch diese Tatsache folgt aus dem zweiten Hauptsatz und könnte als Ersatzaussage für den Entropiesatz erhalten. Dass wir sie als trivial empfinden, weist darauf hin, dass die Konsequenzen aus dem zweiten Hauptsatz zu unseren alltäglichen Erfahrungen gehören. Auch die Aussage, dass die Wärme von heiß nach kalt und nicht umgekehrt fließt, ist für den, der beginnt, die Thermodynamik zu lernen, keine Neuigkeit.

Wenn man diese Aussagen oder Beobachtungen im Zusammenhang mit dem zweiten Hauptsatz diskutiert, so wäre es sicher angebracht, auch die anderen Erscheinungen, bei denen ein dissipativer Strom fließt, zu nennen: Elektrische Ladung fließt von selbst von Stellen höheren zu Stellen niedrigeren elektrischen Potentials, eine chemische Reaktion läuft so, dass das chemische Potential der Produkte niedriger ist als das der Edukte, Impuls geht bei einem Reibungsvorgang vom Körper höherer zum Körper niedrigerer Geschwindigkeit, etc.

2. Auch Planck gibt für den zweiten Hauptsatz mehrere Formulierungen an, darunter:

*Es ist unmöglich, eine periodisch funktionierende Maschine zu konstruieren, die weiter nichts bewirkt als Hebung einer Last und Abkühlung eines Wärmereservoirs.* [2]

Und auch in dieser Form findet man den zweiten Hauptsatz in verschiedenen moderneren Lehrbüchern, etwa:

*Es gibt keine periodisch arbeitende Maschine, die nichts anderes bewirkt als Erzeugung mechanischer Arbeit und Abkühlung eines Wärmebehälters.*

oder:

*Es ist unmöglich, eine zyklisch arbeitende Wärmekraftmaschine zu konstruieren, die keinen anderen Effekt bewirkt, als Wärme aus einem einzigen Reservoir zu entnehmen und eine äquivalente Menge an Arbeit zu verrichten.*

Wegen Gleichung (1) sind diese Aussagen äquivalent zu der Feststellung, dass Entropie nicht vernichtet werden kann. Dass sie erzeugt werden kann, wird hier nicht gesagt. Die Sätze sind also nur zu der einen Hälfte des Entropiesatzes äquivalent: Entropie kann nicht vernichtet werden. Sie machen damit eine ähnliche Aussage wie der folgende Satz:

*Es gibt keine periodisch arbeitende Maschine, die nichts anderes bewirkt als Erzeugung mechanischer Arbeit und Entladung eines elektrisch geladenen Körpers.*

Diese hypothetische Maschine kann nicht funktionieren, da die Ladung nicht vernichtet werden kann, sondern irgendwo bleiben muss.

3. Das Bestreben, den zweiten Hauptsatz ohne Erwähnung der Entropie zu formulieren, treibt manchmal merkwürdige Blüten.

Im Gerthsen/Meschede [3] wird er herunter gebrochen auf die kurze Aussage:

*Es gibt irreversible Vorgänge.*

Der Satz ist als Lehrsatz hervorgehoben. Er beschreibt eine triviale Erfahrung, die auch jedem, der nicht physikalisch gebildet ist, bekannt ist. Er lässt keinen Schluss auf eine physikalische Ursache der Irreversibilität zu. Als Physiker kann man aus ihm bestenfalls schließen, dass irgend eine der extensiven Größen entweder erzeugbar und nicht vernichtbar (wie die Entropie), oder auch vernichtbar aber nicht erzeugbar ist.

Wenn man mit einer solchen Aussage zufrieden ist, könnte man gleich einen weiteren Lehrsatz von ähnlicher Aussagekraft nachschieben:

*Es gibt reversible Vorgänge.*

Aus diesem wäre dann der Schluss zu ziehen, dass eine oder mehrere Größen erhalten sind, wobei man aber auch hier nicht wüsste, welche es sind.

4. Bemerkenswert ist auch, dass man den zweiten Hauptsatz häufig auf mehrere Arten formuliert; dass man also mehrere Konsequenzen aus dem Entropiesatz als alternative Formulierungen des zweiten Hauptsatzes einführt – ein Hinweis darauf, dass die Autoren selbst mit keinem einzigen so recht glücklich sind. So werden im Macke [4] fünf verschiedene Formulierungen in einem Lehrsatz-Kasten zusammengefasst. Niemand käme auf die Idee, entsprechend mit der Erhaltung der elektrischen Ladung umzugehen, was durchaus möglich wäre.

### Herkunft

Der zweite Hauptsatz konnte zunächst noch nicht in seiner einfachen, modernen Form formuliert werden, denn als die Entropie durch Clausius eingeführt worden war, war noch nicht klar, dass diese Größe zu einer Klasse von Größen mit bestimmten, besonders einfachen Eigenschaften gehört: den bilanzierbaren oder mengenartigen Größen. Zu jeder von ihnen lässt sich eine Dichte, eine Stromstärke und eine Stromdichte und gegebenenfalls eine Erzeugungsrate definieren. Zu ihnen gehören unter anderen die elektrische Ladung, der Impuls und die Masse. Dass auch die Entropie zu dieser Größenklasse gehört wurde erst nach und nach klar.

Unter diesen Umständen war es schwer, den Satz leicht verständlich zu formulieren. Clausius selbst gibt mehrere Versionen an, etwa [5]:

*Die algebraische Summe aller in einem Kreisprozesse vorkommenden Verwandlungen kann nur positiv seyn.*

oder [6]:

*Nennt man zwei Verwandlungen, welche sich, ohne dazu eine sonstige bleibende Veränderung zu erfordern, gegenseitig ersetzen können, äquivalent, so hat die Entstehung der Wärmemenge  $Q$  von der Temperatur  $t$  aus Arbeit den Aequivalenzwerth*

$$\frac{Q}{T},$$

*und der Uebergang der Wärmemenge  $Q$  von der Temperatur  $t_1$  zur Temperatur  $t_2$  den Aequivalenzwerth*

$$Q \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right),$$

*worin  $T$  eine von der Art des Processes, durch welchen die Verwandlung geschieht, unabhängige Temperaturfunction ist.*

oder [7]

*Wenn man dann das Wärmeelement durch die dazugehörige absolute Temperatur dividiert, und den dadurch entstehenden Differentialausdruck für den ganzen Kreisprozess integrirt, so gilt für das so gebildete Integral die Beziehung:*

$$\int \frac{dQ}{T} \leq 0,$$

*worin das Gleichheitszeichen in solchen Fällen anzuwenden ist, wo alle Veränderungen, aus denen der Kreisprozess besteht, in umkehrbarer Weise vor sich gehen, während in solchen Fällen, wo die Veränderungen in nicht umkehrbarer Weise geschehen, das Zeichen  $<$  gilt.*

aber auch wie oben schon zitiert:

*Die Wärme kann nicht von selbst aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen.* [1]

Die drei ersten dieser Aussagen sind heute ohne weitere Erklärungen kaum noch zu verstehen. Sie machen verständlich, warum man den zweiten Hauptsatz für eine schwieriges Thema hielt.

Dass es sich bei der Entropie um eine bilanzierbare Größe handelt, ist bei Clausius noch nicht zu erkennen. Die Literatur dieser Zeit beschäftigt sich vor allem damit, die Auswirkungen der neuen „Einsicht“, dass Wärme eine Energieform ist, auf die Arbeit von Carnot zu diskutieren. Carnot's Wärmebegriff ist so beschaffen, dass in eine Wärmekraftmaschine genau so viel „Wärme“ auf hoher Temperatur ein- wie auf niedriger wieder austritt. Wenn man die Wärme als Energie interpretiert, so verlässt die Maschine aber weniger „Wärme“ als eintritt. Hieraus wurde geschlossen, dass Carnot sich geirrt habe, denn es wurde als selbstverständlich unterstellt, dass Wärme etwas Naturgegebenes ist, und dass man ihre wahre Natur, nämlich eine Energieform zu sein, aufgedeckt hatte. Unter dieser Annahme hätte aber Carnot Unrecht. Nur langsam deutete sich an, dass Carnot's Aussagen nicht falsch waren. Man hatte es einfach mit zwei verschiedenen Begriffen zu tun. Carnot's Wärme war einfach eine andere physikalische Größe als die Energie-Wärme. Carnot's Wärmebegriff deckte sich mit der neu eingeführten Größe Entropie, was auch bedeutete, dass die von Clausius eingeführte Größe gar nicht so neu war. Ostwald sagt es 1908 in recht klarer Form [8]:

*Die Größe aus der Wärmelehre aber, welche man mit der Wassermenge vergleichen könnte, ist dem allgemeinen Bewusstsein noch ganz ungewohnt. Sie hat den wissenschaftlichen Namen Entropie erhalten und spielt eine ihrer Bedeutung angemessene Rolle in der Theorie der Wärmeerscheinungen. Aber in die Schule und somit in die Kenntnisse des Durchschnittlich-Gebildeten ist der Gebrauch dieser Größe noch nicht eingedrungen und so muss hier die Nachricht genügen, dass sie wirklich der Wassermenge vergleichbar ist, insofern sie sich beim Durchgang durch die (ideale) Maschine gleichfalls ihrer Menge nach nicht ändert.*

Ostwald bezieht sich hier auf den Carnot'schen Vergleich der Wärmekraftmaschine mit einem Wasserrad.

Dass man das Carnot'sche Caloricum nicht mit der Energie, sondern mit der Entropie zu identifizieren hat, und dass die Clausius'sche Einführung der Entropie unnötig kompliziert ist, wurde schließlich drei Jahre später von Callendar gezeigt [9,10].

Im selben Jahre 1911 publizierte Jaumann [11] eine Arbeit, in der er für die Entropie eine Bilanzgleichung formuliert. Es gibt dort einen Entropiestrom, eine Entropiedichte, eine Stromdichte und eine Erzeugungsrate.

Spätestens zu diesem Zeitpunkt war es also möglich, den zweiten Hauptsatz in einer Art zu formulieren, die analog ist zu den Erhaltungssätzen für Energie, Impuls oder elektrische Ladung:

Energie kann weder erzeugt noch vernichtet werden, Impuls kann weder erzeugt noch vernichtet werden, elektrische Ladung kann weder erzeugt noch vernichtet werden.

Diesen Schritt sind nur wenige Lehrbücher gegangen. So findet man etwa im Grimsehl [12]:

*In einem abgeschlossenen System spielen sich Vorgänge stets so ab, dass die Entropie niemals abnimmt.*

oder im Joos [13]:

*Alle in einem abgeschlossenen System auftretenden Zustandsänderungen, laufen so, dass die Entropie zunimmt.*

Beide Bücher sind schon etwas betagt. Man erkennt daran, dass eine Lehrgewohnheit, die sich einmal etabliert hat, auch durch bessere Einsicht einiger, nicht mehr auszurotten ist. Mehr als hundert Jahre nach Ostwald ist die Entropie immer noch nicht in „die Kenntnisse des Durchschnitts-Gebildeten eingedrungen“.

### Entsorgung

Die Entsorgung ist besonders einfach: Man führe die Entropie im Carnot'schen Sinn als Wärmemengenmaß ein. Dann sagt der zweite Hauptsatz, dass Wärme erzeugt, aber nicht vernichtet werden kann, was auch jeder physikalische Laie auf Grund seiner alltäglichen Erfahrung bestätigen kann.

[1] R. Clausius: Zur Geschichte der mechanischen Wärmetheorie, Annalen der Physik, Band 221, Heft 1 (1872), S. 132

[2] M. Planck: Thermodynamik, Verlag von Veit & Comp., Leipzig (1897), S. 80

[3] Meschede, Gerthsen Physik, 21. Auflage, Springer, Berlin (2002), S. 248

[4] W. Macke: Thermodynamik und Statistik, Akademische Verlagsgesellschaft, Geest & Portig K.-G., Leipzig (1962), S. 120

[5] R. Clausius: Über eine veränderte Form des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie, Annalen der Physik und Chemie, Band XCIII (1854), S. 504

[6] R. Clausius: Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie, Erste Abtheilung, Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn, Braunschweig (1864), S. 143

[7] Clausius, Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie, Zweite Abtheilung, Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn, Braunschweig (1867), S. 3

[8] W. Ostwald: Die Energie, Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig (1908), S. 77

[9] H. L. Callendar: The calorific theory of heat and Carnot's principle, Proc. Phys. Soc. London **23** (1911), S. 153

[10] H. L. Callendar: Science, Vol. XXXVI, No. 924 (1912), S. 321

[11] F. Jaumann: Geschlossenes System physikalischer und chemischer Differentialgesetze, Wiener Berichte CXX, Abt. IIa (1911), S. 385-530

[12] W. Schallreuter: Grimsehl, Lehrbuch der Physik, B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig (1957), S. 467

[13] G. Joos: Lehrbuch der Theoretischen Physik, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main (1959), S. 488