

# Der Entropiebegriff als Bindeglied zwischen Physik und Chemie<sup>1</sup>

Udo Backhaus, H. Joachim Schlichting

## Zusammenfassung

Die übliche Einführung der Entropie als Erhaltungsgroße bei reversiblen Vorgängen verschleiert ihre Bedeutung bei der Beschreibung alltäglicher Erfahrungen. Es wird deshalb vorgeschlagen, die Entropie als Maß für die Unumkehrbarkeit (Irreversibilität) oder auch für den Antrieb natürlicher Vorgänge wie eine Grundgröße einzuführen. Bei der völlig analogen Behandlung von chemischen Reaktionen und physikalischen Reibungsvorgängen erweist sich der so eingeführte Entropiebegriff als mögliches starkes Bindeglied zwischen Chemie- und Physikunterricht. Wegen ihres weitgehend qualitativen Charakters gehört ein Teil der Überlegungen bereits in den Unterricht der Sek. I.

## 1. Einleitung

Die große fachwissenschaftliche Bedeutung der Entropie beruht auf ihrer Eigenschaft, nur einem „halben Erhaltungssatz“ zu genügen, also nur unter sehr künstlichen Bedingungen unverändert zu bleiben, bei den meisten Vorgängen dagegen anzuwachsen. Wegen dieser Eigenschaft ist es mit ihrer Hilfe möglich, die Ablaufrichtung von Vorgängen und die Lage von Gleichgewichten zu beschreiben und vorherzusagen. Trotzdem wird die Entropie im Schulunterricht – wenn sie dort überhaupt behandelt wird – als Erhaltungsgröße bei reversiblen Prozessen eingeführt (1).

Es ist dagegen unsere Überzeugung, daß gerade die Eigenschaft des Anwachsens im Zusammenhang mit vielen lebensweltlichen Erfahrungen steht. Die Bildung des Entropiebegriffs kann deshalb wesentlich zum besseren Verständnis der Umwelt beitragen. Insbesondere kann dadurch der alltäglich erfahrenen Einseitigkeit beim Ablauf natürlicher Vorgänge Rechnung getragen werden. Diese Erfahrung macht es so scher, die Energie als Erhaltungsgröße zu akzeptieren. Wir haben deshalb bereits eine Reihe von aufsätzen vorglegt, in denen wir vorschlagen, zu Beschreibung der Unumkehrbar-

keit von Vorgängen eine neue Grundgröße, die Entropie oder die Exergie, einzuführen (2/ - /4/).

Im vorliegenden Aufsatz soll gezeigt werden, daß eine derartige Einführung der Entropie im Physik- und Chemieunterricht mit weitgehend analogen Methoden angegangen werden kann (2). Die dabei angeregten Fragestellungen führen zu einer veränderten Betrachtungsweise bekannter Phänomene und Experimente. Sie können deshalb bereits in der Sekundarstufe I zu ersten quantitativen Ergebnissen führen.

## 2. Entwicklung eines Maßes für die Irreversibilität von Vorgängen

Irreversibilität stellt eine unmittelbare Erfahrung aller Menschen dar: alle Vorgänge in der Natur laufen von allein immer nur in einer Richtung ab; sie sind irreversibel. Der Energiebegriff ist zur Beschreibung dieser Erfahrung ungeeignet – ja, er scheint sogar einen Widerspruch dazu nahezulegen! –, weil auch die umgekehrte Ablaufrichtung solcher Vorgänge mit dem Prinzip der Energieerhaltung verträglich wäre. Den Ausgangspunkt für die quantitative Beschreibung dieser Unsymmetrie in der Ablaufrichtung aller Vorgänge bildet die Erfahrung, daß Vorgänge sehr wohl entgegen ihrer natürlichen Richtung ablaufen können. So treten z. B. ständig neue Temperaturunterschiede auf, so gelangen Wassertropfen vom Erdboden in die Wolken – und schwere Gegenstände an höhere Stellen. Gleichzeitig mit solchen „umgekehrten“ Vorgängen laufen aber immer andere in ihrer „natürlichen“ Richtung ab: so nähern sich z. B. die Temperaturen anderer an den Vorgängen beteiligter Körper an, wird Sonnenenergie „verbraucht“ oder sinken andere Gewichtstücke nach unten (mehr Beispiele befinden sich in 2/ und 3/). Man kann also sagen, daß diese Vorgänge durch andere dazu gebracht werden, entgegen der natürlichen Richtung abzulaufen („zurückgespult“ bzw. „zurückgetrieben“ werden). Es liegt deshalb nahe, von zwei Vorgängen, die von allein nur in einer rich-

<sup>1</sup> Erweiterte Fassung eines auf der 72. MNU-Hauptversammlung in Düsseldorf, April 1981, gehaltenen Vortrages

tung ablaufen, denjenigen als leichter umkehrbar anzusehen, dessen Ablaufrichtung durch den anderen geändert wird. Oder anders herum:

*Von zwei Vorgängen ist derjenige stärker irreversibel (3), der den anderen zurückspulen kann.*

Aufgrund dieser Verabredung ist es möglich, Vorgänge bezüglich ihrer Umkehrbarkeit in eine Rangfolge zu bringen (4). Man sagt auch, auf diese Weise werde die Unumkehrbarkeit durch den ‚komparativen Begriff‘ (siehe z. B. /6/) der Irreversibilität beschrieben.

Um über den qualitativen Vergleich hinaus zu Zahlenwerten zu gelangen, die als Maß für die unterschiedliche Stärke der Unumkehrbarkeit angesehen werden können, ist eine weitere Vereinbarung erforderlich (5):

*Ein Prozeß **a** ist mehr als doppelt so stark irreversibel wie ein Prozeß **b**, wenn **a** den Prozeß **b** sogar zweimal zurückspulen kann (6).*

Um sich von der allgemeinen Anwendbarkeit und Bedeutung dieser Verabredungen zu überzeugen, ist es erforderlich, Vorgänge des täglichen Lebens und in der natürlichen und technischen Umwelt als Rückspulvorgänge sehen zu lernen (siehe /3/). Für ein erstes Vertrautwerden mit der neuen Begriffsbildung kann aber auch die Anwendung innerhalb eines begrenzten Phänomenbereiches (z. B. ‚Mechanik‘ und Elektrochemie: s. u.) ausreichen. Entsprechendes ist auch bei anderen Größen durchaus üblich: so wird z. B. der Umgang mit dem Energiebegriff meist zunächst in der Mechanik oder Wärmelehre („Wärmemenge“) eingehübt, indem Vorgänge als Energieumwandlungsprozesse interpretiert werden.

In diesem Sinne zeigen wir in dieser Arbeit an zwei konkreten Beispielen aus der Chemie (Abschnitt 3) und Mechanik (Abschnitt 4), wie mit Hilfe obiger Vereinbarungen Meßwerte für die Irreversibilität von Vorgängen gewonnen und aus den Ergebnissen weitreichende Schlüsse gezogen werden können. Dabei wird der enge Zusammenhang zwischen beiden Bereichen deutlich.

### 3. Irreversibilität in der Chemie: Die Richtung chemischer Reaktionen

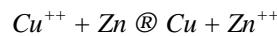
Die Messung der Irreversibilität mit Hilfe des eben skizzierten Rückspulkonzeptes bietet gleichzeitig die Möglichkeit, in die Elektrochemie einzuführen. Die Herstellung galvanischer Elemente und die Bestimmung ihrer elektromotorischen Kraft (EMK) erweisen sich nämlich als wesentliche Bestandteile des Maßverfahrens. In der chemischen Literatur wird die EMK manchmal aufgrund ganz ähnlicher Überlegungen als Maß für den ‚Antrieb‘

(/5/) oder die ‚Triebkraft‘ (siehe z. B. /8/, /9/) chemischer Reaktionen betrachtet.

Die Experimente zu diesem Abschnitt können mit einem für Schülerübungen gedachten Gerät der Lehrmittelindustrie (7) durchgeführt werden. Apparatur und damit mögliche Experimente werden in /10/ beschrieben.

Als Beispiel werden Redoxreaktionen von Zink, Kupfer und Silber betrachtet:

Prozeß  $\alpha$  (8):



Prozeß  $\beta$ :



Ihre Spontaneität – und damit ihre Unumkehrbarkeit – 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 darüber hinaus durch eine Blaufärbung der Silbernitratlösung. Im folgenden wird gezeigt, wie diese Reaktionen dazu gebracht werden können, sich gegenseitig zurückzuspulen.

#### 3.1 Irreversibilitätsvergleich durch Rückspulen

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 (9). Dazu müssen der Oxidations- und der Reduktionsteil der Reaktionen räumlich getrennt werden. Das gelingt in sogenannten galvanischen Elementen, bei denen der erzwungene Umweg der Elektronen zu Erzeugung elektrischer Energie genutzt werden kann. Diese wird mit einem Amperemeter oder einem kleinen Motor demonstriert (Abb. 1 und 2).

#### 1. Abschätzung

Schaltet man die beiden Elemente gegeneinander, d. h. verbindet man jeweils die Oxidationsseiten und die Reduktionsseiten miteinander, fließt ein elektrischer Strom. Er ist so gerichtet, daß das (Zn/Cu)-Element in der ursprünglichen Richtung, das (Cu/Ag)-Element also entgegengesetzt dazu von Strom durchflossen wird (Abb. 3a). Damit zeigt sich, daß die Reaktion **b** durch **a** zurückgespult werden kann (10). Verabredungsgemäß ist also die Irreversibilität von **a** größer als die von **b**:

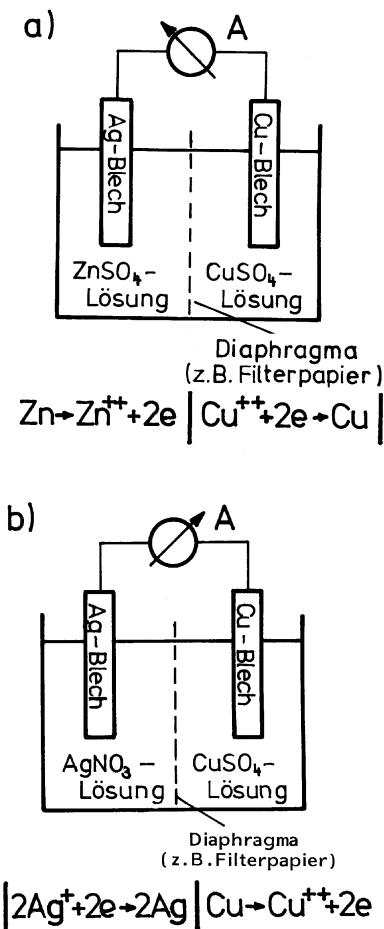


Abb. 1: Erzeugung elektrischer Energie durch Ablauf von chemischen Reaktionen in galvanischen Elementen a) durch Prozeß **a**, b) durch Prozeß **b** (der Ausschlag des Amperemeters soll die Stromrichtung symbolisieren.)

## 2. Abschätzung

Für die Untersuchung, ob **a** sogar doppelt so irreversibel ist wie **b**, wird eine Reihenschaltung zweier (Cu/Ag)-Elemente gegen das (Zn/Cu)-Element

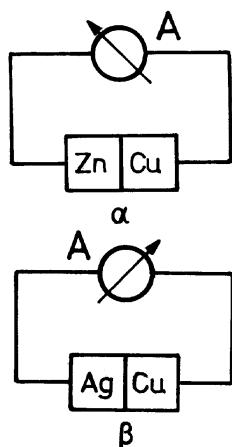


Abb. 2: Symbolische Darstellung der galvanischen Elemente

geschaltet (Abb. 3b). Dadurch erreicht man, daß ein Formelumsatz der zu **a** gehörenden Reaktion einhergeht mit einem doppelten Formelsatz der anderen (11).

Die unveränderte Richtung des auftretenden Stromes zeigt damit an, daß **a** den Prozeß sogar zweimal zurückspulen kann und deshalb nach Vereinbarung mehr als doppelt so stark irreversibel ist wie **b**:

$$I(\alpha) > 2 I(\beta)$$

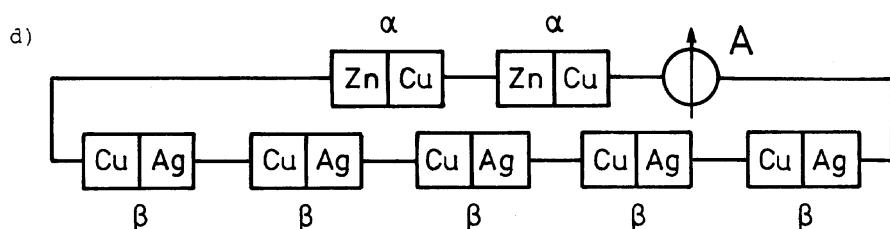
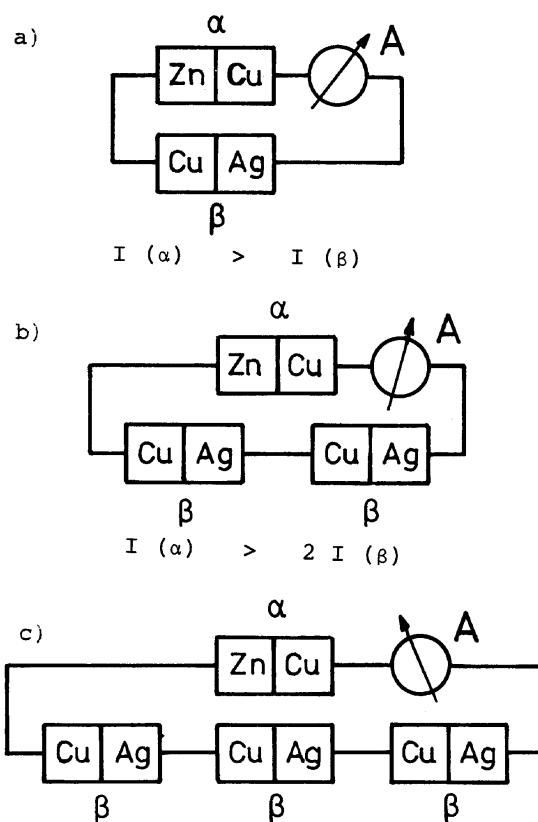


Abb. 3: Irreversibilitätsvergleich bei chemischen Reaktionen

### 3. Abschätzung

Bei der Gegenschaltung dreier (Cu/Ag)-Elemente dreht sich die Stromrichtung um (Abb. 3c). Es zeigt sich also, daß  $\alpha$  den Prozeß  $\mathbf{b}$  nicht dreimal zurückspulen kann, sondern daß umgekehrt  $\mathbf{b}$  durch dreimaliges Ablaufen  $\alpha$  zurückspulen kann:

$$I(\alpha) < 3 I(\mathbf{b})$$

Damit hat man insgesamt die folgende Eingrenzung:

$$2 < \frac{I(\mathbf{a})}{I(\mathbf{b})} < 3$$

### 4. Abschätzung

Bei noch genauerer Untersuchung zeigt sich, daß bei Gegeneinanderschaltung von zwei (Zn/Cu)- und fünf (Cu/Ag)-Elementen (Abb. 3d) nur noch ein sehr geringer Strom mit abermals geänderter Richtung fließt. Im Rahmen der hier angestrebten – Genauigkeit ergibt sich also folgendes Resultat:

$$I(\mathbf{a}) \approx \frac{5}{2} I(\mathbf{b})$$

Damit ist es gelungen, die Werte für die Irreversibilität zweier Reaktionen, bzw. deren Verhältnis zu messen. Entsprechende Untersuchungen können mit andren Reaktionen durchgeführt werden. Die Experimente verdeutlichen das Verfahren, mit dem Rückspulkonzept und der Additivitätsforderung zu Meßwerten zu gelangen (12). Darüber hinaus lassen sich aus ihnen unschwer verallgemeinernde Folgerungen ziehen:

- Im schließlich erreichten Gleichgewichtsfall (Abb. 3d) fließt kein Strom, die Spannungen der Elemente (und das sind wegen der Stromlosigkeit ihre EMK's  $\gamma$ !) heben sich also auf. Deshalb gilt:

$$5\mathbf{e}\mathbf{b} = 2\mathbf{e}_a \Leftrightarrow \frac{\mathbf{e}_a}{\mathbf{e}_b} = \frac{5}{2} = \frac{I(\mathbf{a})}{I(\mathbf{b})}$$

Damit ergibt sich die folgende wichtige Aussage:

*Die EMK eines galvanischen Elementes ist ein Maß für die Irreversibilität der in ihr ablaufenden Reaktion:*

$$I(\mathbf{a}) \sim \mathbf{e}_a \quad (1)$$

Die Folge ist eine wesentliche Vereinfachung des Meßverfahrens (Kompensationsmethode zur Messung der EMK!) (14).

- Einen Prozeß zweimal zurückspulen bedeutet hier, bei der Umkehrreaktion den doppelten Formelumsatz zu erzielen. Die Irreversibilität einer Reaktion ist deshalb proportional zu umgesetzten Stoffmengen  $n$  eines der Metalle und

damit zur maximal mit der Reaktion zu verrichtenden elektrischen Arbeit (15):

$$\begin{aligned} I(\mathbf{a}) &\sim n \cdot \mathbf{e}_a \sim q \cdot \mathbf{e}_a \Leftrightarrow \\ I(\mathbf{a}) &\sim W_{\max} \end{aligned} \quad (2)$$

(Dabei ist  $q$  die insgesamt bei der Reaktion  $\alpha$  ausgetauschte Ladungsmenge.)

Mit den Ergebnissen (1) und (2) kann man sich in der Sekundärstufe I zufriedengeben: (1) ermöglicht eine einfache Messung der Irreversibilität – allerdings zunächst nur im Bereich elektrochemischer Reaktionen: Mit (2) ist einerseits der Zusammenhang zwischen der Irreversibilität eines Vorganges und dem aus ihm zu ziehenden Nutzen angedeutet. Andererseits können weitere Anwendungsbereiche des Rückspulkonzeptes erschlossen werden, da mit der elektrischen Arbeit auch andere Wirkungen erzielt werden können, die sich als Rückspulvorgänge auffassen lassen.

### 3.2 Verfeinerung der Betrachtungsweise

Die Motivation für weiterführende Fragestellungen kann aus der Beobachtung entstehen, daß die Reaktionen mit Wärmetönung verbunden sind und die EMK's von den Konzentrationen der beteiligten Salzlösungen abhängen. Daraus ergibt sich nämlich die Frage, welchen Einfluß die bisher unbeachteten Vorgänge (Wärmeleitung und Mischung) auf die Irreversibilität und damit auf die Ablaufrichtung der Reaktionen haben. Die dadurch angeregten Untersuchungen machen auch die Verbindung zur traditionellen Einführung des Entropiebegriffs einerseits und zu seiner statistischen Deutung andererseits deutlicher.

#### 3.2.1. Berücksichtigung der Wärmetönung

Sowohl  $\alpha$  als auch  $\mathbf{b}$  sind exotherme Reaktionen. Ihre Wärmetönung macht sich beim Eintauchen der Metallbleche in die entsprechenden Salzlösungen durch eine mit einem Temperaturfühler nachweisbare Erwärmung um ca. 1°C in der Nähe der Bleche bemerkbar. Eine auch mit der Hand deutlich spürbare Erwärmung von 10 – 20°C kann man erreichen, wenn man die Platten durch entsprechendes Metallpulver ersetzt.

Werden die Prozesse als isotherm betrachtet, läuft also neben der Reaktion im Reagenzglas (Prozeß  $\alpha_R$ ) ein weiterer Vorgang ab: Energieerhöhung der Umgebung (Prozeß  $\alpha_U$ ). Durch die im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Messungen wurde die Irreversibilität des aus  $\alpha_R$  und  $\alpha_U$  zusammengesetzten Gesamtprozesses

$$\mathbf{a} = \mathbf{a}_R \oplus \mathbf{a}_U$$

bestimmt. Für die zugehörigen Irreversibilitätswerte gilt also (16):

$$I(\mathbf{a}) = I(\mathbf{a}_R) + I(\mathbf{a}_U). \quad (3)$$

Um die Irreversibilität von  $\alpha_R$  angeben zu können, muß deshalb neben  $I(\alpha)$  auch  $I(\alpha_U)$  bestimmt werden. Die entsprechenden Untersuchungen sind Gegenstand von Abschnitt 4. Unter Anwendung des dort gewonnenen Ergebnisses (13) ergibt sich hier (17):

$$I(\mathbf{a}_U) = \frac{Q_{irr}}{T} \quad (4)$$

Dabei sind  $Q_{irr}$  die Wärme, die aus dem Reaktionsraum abfließt, wenn die Reaktion nicht zur Verrichtung von Arbeit benutzt wird, und  $T$  die (Thermodynamische) Temperatur von Reaktionsgefäß und Umgebung.

Man kann sich folgendermaßen überlegen, daß auch die Proportionalitätskonstante in Gl. (2) gleich der reziproken thermodynamischen Temperatur ist: Wird durch die Reaktion Arbeit verrichtet, so wird entsprechend weniger Wärme an die Umgebung abgegeben. Stellt man sich nun vor, daß zunächst die gesamte Wärme an die Umgebung abgegeben und dann ein Teil davon ihr wieder entzogen und in Arbeit umgewandelt wird, dann wird bei diesem Vorgang durch den Prozeß ein Dissipationsprozeß zurückgespult (18). Im reversiblen Grenzfall wird deshalb durch  $\alpha$  der Prozeß „Dissipation des  $W_{max}$  entsprechenden Energiebetrages in der Umgebung“ zurückgespult, für den Gleichung (9') gilt. Beide haben also dieselbe Irreversibilität, und es gilt für  $\alpha$  (19):

$$I(\mathbf{a}) = -\frac{1}{T} W_{max} \quad (5)$$

Faßt man die Gleichungen (3) – (5) zusammen, folgt:

$$I(\mathbf{a}_R) = \frac{1}{T} (Q_{irr} - W_{max}) \quad (6)$$

Bezeichnet man wie üblich  $Q_{irr}$  als Reaktionsenthalpie  $\Delta H$ ,  $W_{max}$  als freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  und  $I(\alpha_R)$  als mit der Reaktion verbundene Entropieänderung  $\Delta S$  (16), dann ist Gleichung (6) identisch mit der bekannten Beziehung

$$\Delta S_R = \frac{1}{T} (\Delta H - \Delta G) \quad (6')$$

Es hat sich gezeigt, daß die Wärmetönung einen wesentlichen Teil der Beschreibung des bei einer Reaktion ablaufenden Gesamtorganges darstellt. Allerdings hat sich als Maß für seine Irreversibilität und damit als entscheidend für die Ablaufrichtung nicht die auftretende Reaktionswärme, sondern die maximal zu verrichtende Arbeit erwiesen. Wegen

$$I(\mathbf{a}) = I(\mathbf{a}_R) - \frac{Q_{irr}}{T} \quad (7)$$

kann man deshalb auch das Auftreten endothermer Reaktionen ( $Q_{irr} > 0$ ) erwarten – und zwar für steigende Temperaturen in zunehmendem Maße:  $I(\alpha)$  ist nämlich trotz  $Q_{irr} > 0$  positiv, wenn nur  $I(\alpha_R)$  groß genug ist.

### 3.2.2. Berücksichtigung des Konzentrationseinflusses

Die Erfahrung der Konzentrationsabhängigkeit der EMK galvanischer Elemente legt eine genauere Untersuchung der ablaufenden Vorgänge nahe, um entscheiden zu können, bei welchen Salzkonzentrationen die gemessene EMK ein Maß für die Irreversibilität der Ausgangsreaktion (Eintauchen eines Metallbleches in die entsprechende Salzlösung) ist. Dabei bemerkt man, daß die chemische Schreibweise von Reaktionen stark vereinfachend ist.

Zusätzlich zu der Redox-Reaktion laufen in den Salzlösungen Verunreinigungs- bzw. Mischungsvorgänge 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 eines Elementes zu einer Messung der Irreversibilität eines Redoxvorganges mit festen Konzentrationswerten der Salzlösungen (20).

Setzt man die Unumkehrbarkeit von Mischungsvorgängen als primäre Erfahrung voraus, dann ergibt sich die Richtung des Konzentrationseinflusses aus den folgenden Überlegungen und Experimenten:

In einem galvanischen Element, dessen Halbelemente sich nur in der Konzentration der Salzlösungen unterscheiden (einer sogenannten Konzentrationskette (Abb. 4)), wird der Mischungsvorgang durch das Diaphragma behindert.

Die leitende Verbindung der Kupferelektroden erlaubt nun das Ablaufen eines Umweges. Man erwartet deshalb einen Konzentrationsausgleich durch Oxydation von Cu-Atomen rechts, Reduktion Cu++-Ionen links, gleichzeitige Diffusion von Sul-

fationen nach rechts und einen elektrischen Strom von links nach rechts. Diese Erwartung wird durch das Experiment bestätigt (21), das damit die Möglichkeit eröffnet, die Irreversibilität von Mischungsvorgängen zu messen!

Man kann daraus folgern, daß das Potential eines Halbelementes mit zunehmender Konzentration der Salzlösung ansteigt. Die EMK eines galvanischen Elementes muß man also erhöhen können durch

- Erhöhung der Salzkonzentration auf der Reduktionsseite und durch
- Erniedrigung der Salzkonzentration auf der Oxidationsseite – z. B. durch Ausfällen der Metallionen (22).

Dieser Effekt läßt sich leicht experimentell realisieren, indem man z. B. an einem (Cu/Ag)-Element die Ag<sup>+</sup>-Konzentration durch Zugabe von AgNO<sub>3</sub>-Kristallen erhöht und/oder die Cu<sup>++</sup>-Konzentration durch Zugabe konzentrierter KJ-Lösung, also

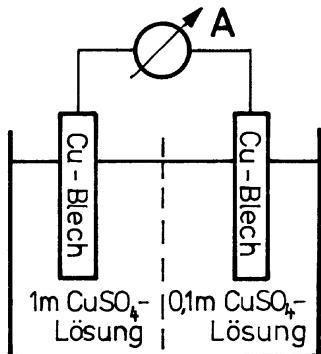


Abb. 4: Messung der Irreversibilität eines Mischungsvorganges mit einer Konzentrationskette

durch Ausfällen von CuJ, erniedrigt.

Die vorstehenden Überlegungen stellen eine enge Verbindung her zwischen der hier diskutierten Bezeichnung und dem statistischen Ansatz zur Entropieeinführung, bei dem Mischungs- und Expansionsvorgänge (insbesondere von Gasen) eine zentrale Rolle spielen. Obige Ergebnisse lassen sich nämlich auch folgendermaßen formulieren:

- Mischungsvorgänge sind irreversibel. Die mit ihnen verbundene Entropiezunahme ist umso größer, je größer die auftretenden Konzentrationsänderungen sind. Die EMK von Konzentrationsketten ist ein direktes Maß für solche Entropieänderungen.
- Betrachtet man das Lösen eines Metalls in einer Flüssigkeit als Expansionsvorgang, dann bedeutet die gefundene Konzentrationsabhängigkeit des Potentials eines Halbelements, daß die mit einer Expansion verbundenen Entropiezunahme umso größer ist, je größer die

auftretende Druckverkleinerung bzw. Volumenzunahme ist.

Den Vorteil des hier vorgeschlagenen Vorgehens gegenüber einer statistischen Einführung der Entropie sehen wir insbesondere in dem Umstand, daß Vorstellungen über den atomaren Aufbau der Materie nicht vorausgesetzt werden müssen und die meisten Aussagen in naheliegender Weise experimentell gewonnen oder überprüft werden können. Für eine ausführliche Gegenüberstellung beider Ansätze ist hier jedoch nicht der Platz.

#### 4. Irreversibilität in der Physik: Die Untersuchung von Reibungs- und Wärmeleitungsvorgängen

In der Physik tritt Irreversibilität am auffälligsten in Verbindung mit Reibungs- und Wärmeleitungsvorgängen auf. Diese werden dort meist als „Schmutzeffekte“ angesehen, die die reine Darstellung physikalischer Sachverhalte, z. B. des Energieerhaltungssatzes, stören bzw. unmöglich machen. Eine solche Betrachtungsweise übersieht völlig die wichtige konstruktive Rolle, die diese Phänomene im täglichen Leben spielen: ohne sie wäre es (fast) unmöglich, sich fortzubewegen, bewegte Körper abzubremsen, Gegenstände (z. B. durch Nägel) miteinander zu verbinden, zu kochen und Räume zu heizen. Die hier vorgeschlagenen Untersuchungen tragen aber gerade in diesem Aspekt Rechnung: bei der Messung der Irreversibilität eines Vorganges wird versucht, andre Vorgänge, z. B. die Abkühlung eines Körpers auf Umgebungstemperatur oder die Abbremsung eines bewegten Körpers, so oft wie möglich rückgängig zu machen. Mit anderen Worten: Die Irreversibilität ist ein Maß für den maximal aus einem Vorgang zu ziehenden ‚Nutzen‘.

In diesem Abschnitt sollen deshalb die Möglichkeiten umrissen werden, mit Hilfe des Rückspulkonzeptes zu quantitativen Aussagen über die Unumkehrbarkeit solcher Vorgänge zu gelangen. Da die Überlegungen z. T. völlig analog zu denen des Abschnittes 3 sind, können wir uns dabei ziemlich kurz fassen und auf die ausführlicheren Darstellungen in /2 und /4 verweisen.

##### 4.1 Die Messung der Unumkehrbarkeit von Reibungsvorgängen

Als Reibungsvorgänge werden hier ganz allgemein Prozesse bezeichnet, bei denen die mechanische (potentielle oder kinetische) Energie eines Systems zugunsten der inneren Energie eines anderen Systems abnimmt (Dissipation mechanischer Energie) (23). In vielen Fällen ist das zweite Sy-

stem ‚die Umgebung‘ (insbesondere die Umgebungsluft), die bei dem Vorgang trotz der Energiernahme ihre Temperatur nicht ändert (Solche Systeme werden in der Thermodynamik als ‚Wärmebad‘ oder ‚Wärmereservoir‘ bezeichnet.).

Als typische Beispiele werden zwei Vorgänge der Art ‚Herunterfallen (und Liegenbleiben) eines Körpers‘ betrachtet, die sich nur in der Masse des fallenden Körpers unterscheiden (Abb. 5). Entscheidendes Hilfsmittel beim Irreversibilitätsvergleich ist ein Hebel, mit dessen Hilfe man die Prozesse veranlassen kann, sich gegenseitig zurückspulen (24).

Durch eine zu den Untersuchungen in 3.1 völlig analoge Versuchsreihe (man vergleiche die Abbildungen 3 und 5!) ergibt sich

$$\frac{I(\mathbf{a})}{I(\mathbf{b})} = \frac{\Delta E_m(\mathbf{a})}{\Delta E_m(\mathbf{b})}$$

wobei  $\Delta E_m$  die Energieabnahme des mechanischen Systems bedeutet. Das Ergebnis kann man auch entsprechend (3) formulieren:

Der Verlust an mechanischer Energie ist ein Maß für die Irreversibilität von Reibungsvorgängen.

$$I(\mathbf{a}) \sim \Delta E_m \quad (8)$$

Da aber  $\Delta E_m$  sowohl die Wärme  $Q_{irr}$  angibt, die an die Umgebung abgegeben wird, wenn der Prozeß  $\alpha$  allein abläuft, als auch die Arbeit  $W_{max}$ , die durch den Prozeß im reversiblen Grenzfall verrichtet werden kann, kann dieses Ergebnis auch folgendermaßen formuliert werden:

$$I(\alpha) \sim Q_{irr} \quad (8')$$

oder

$$I(\alpha) \sim W_{max} \quad (8'')$$

Die Temperaturabhängigkeit der Proportionalitätskonstanten ergibt durch folgende Überlegungen: Wird die Energie  $\Delta E$  zunächst bei hoher Temperatur  $0_1$  dissipiert (Prozeß  $\alpha$ ), dann kann sie in einem anschließenden Wärmeleitungsvorgang (Prozeß  $\mathbf{b}$ ) an ein Wärmebad niedrigerer Temperatur  $0_2$  abgegeben werden. Dieselbe Zustandsänderung wäre eingetreten, wenn die Energie gleich bei der Temperatur  $0_2$  dissipiert worden wäre (Prozeß  $\gamma$ )

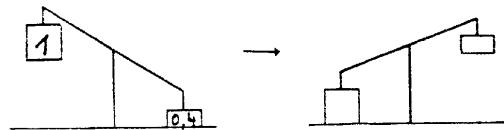
$$\gamma = \alpha \oplus \mathbf{b}$$

Daraus folgt aber (25):

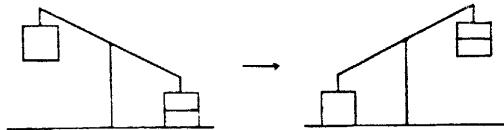
$$I(\gamma) = I(\alpha) + I(\mathbf{b})$$

Setzt man die Irreversibilität von Wärmeleitungsvorgängen – und damit  $I(\mathbf{b}) > 0$  – voraus, dann ergibt sich daraus

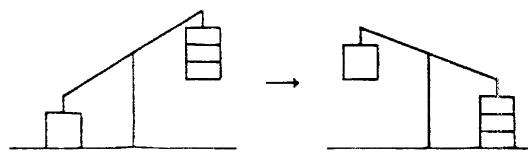
$$I(\gamma) > I(\alpha).$$



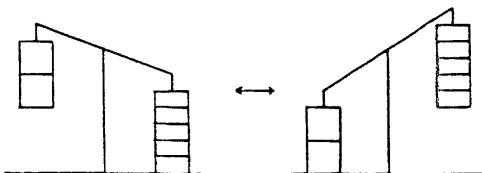
$$I(\alpha) > I(\beta)$$



$$I(\alpha) > 2 I(\beta)$$



$$I(\alpha) < 3 I(\beta)$$



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

Abb. 5: Irreversibilitätsvergleich für zwei Prozesse der Art ‚Dissipation mechanischer Energie bei konstanter Temperatur ( $m\alpha = 1 \text{ kg}$ ,  $m\mathbf{b} = 0,4 \text{ kg}$ )‘

Damit ergibt sich folgende allgemeine Aussage:

*Die Irreversibilität eines isothermen Dissipationsvorganges ist umso größer, je niedriger die Temperatur ist, bei der sie stattfindet.*

$$I(\mathbf{a}) = -c(\mathbf{q}) \cdot \Delta E_m \quad (9)$$

*Dabei ist  $c(\mathbf{q})$  eine monoton fallende Funktion der Temperatur.*

Diese Monotonie kann entsprechend der allgemeinen Definition der thermodynamischen Temperatur durch  $\frac{1}{T} := \frac{dS}{dU}$  (siehe z. B. /11/) die Motivation für die Einführung eines neuen Temperaturbegriffes (26) sein:

$$T := \frac{1}{c(\theta)} \quad (10)$$

Damit wird aus Gleichung (9):

$$I(\alpha) = -\frac{\Delta E_m}{T} \quad (9')$$

Offenbar lassen sich die bisher betrachteten Vorgänge wie bei den chemischen Reaktionen zerlegen in die Teilprozesse ‚Energieabnahme des mechanischen Systems‘  $\alpha_m$  und ‚Energieerhöhung der Umgebung‘  $\alpha_U$  und ‚Energieerhöhung der Umgebung‘  $\alpha_U$ :

$$\alpha = \alpha_m \dot{\wedge} \alpha_U$$

so daß gilt:

$$I(\alpha) = I(\alpha_m) + I(\alpha_U) \quad (11)$$

Wie bei den chemischen Reaktionen (vgl. (3) und (11)) zeigt sich hier, daß der zunächst auffällige Vorgang, nämlich  $\alpha_R$  bzw.  $\alpha_m$ , nur ein Teil eines umfassenden Prozesses ist, so daß Entsprechendes für seine Irreversibilität gilt. Anders als bei den chemischen Reaktionen ist es wegen der Reversibilität rein mechanischer Vorgänge hier sogar üblich, dem auffälligen Teil eines Vorganges die Entropieänderung Null zuzuschreiben:

$$\Delta S_m = I(\alpha_m) := 0. \quad (12)$$

(Wegen  $\Delta E_m = Q_{irr} = W_{max}$  entspricht das Gleichung (6)!). Damit folgt aber aus (11)

$$I(\alpha_U) = I(\alpha),$$

ein Ergebnis, das man auch folgendermaßen formulieren kann:

*Für die Entropieänderung eines Wärmebades gilt:*

$$\Delta S_{WB} = \frac{Q}{T}. \quad (13)$$

Dadurch wird die Verbindung zur traditionellen Entropieeinführung besonders deutlich.

#### 4.2. Folgerungen für die Irreversibilität von Wärmeleitungsvorgängen

Durch ganz analoge Überlegungen wie in 4.1., die der Leser selbst anstellen möge, kann das Ergebnis(9') auf Reibungsvorgänge verallgemeinert werden, die mit Temperaturerhöhungen verbunden sind. Berücksichtigt man dann noch (12), ergeben sich auf diese Weise Aussagen über die Irreversibilität von Temperaturänderungen thermischer Systeme und damit von Wärmeleitungsvorgängen:

*Der Übergang eines Energiebetrages DE durch Wärmeleitung ist umso stärker irreversibel,*

- je niedriger die Temperatur des kälteren und je höher die Temperatur des wärmeren Körpers ist,
- je kleiner die Temperaturerhöhung des kälteren und je größer die Temperaturniedrigung des wärmeren Körpers ist.

Aus diesen Aussagen lassen sich weitreichende Folgerungen ziehen, die große Bedeutung für die Energiediskussion besitzen. Faßt man nämlich z. B. Wärmekraftmaschinen und Wärmepumpen als ‚Rückspulvorrichtungen‘ auf, dann können mit Hilfe von (13) ihre Wirkungsgrade bestimmt und damit abgeschätzt werden, unter welchem Umstand der Einsatz solcher Maschinen sinnvoll sein kann.

Die Darstellung dieser Überlegungen würde jedoch über den Rahmen dieses Aufsatzes hinausgehen.

#### 5. Schlußbemerkungen

Es hat sich gezeigt, daß es möglich ist, ausgehend von Alltagserfahrungen die Irreversibilität von Vorgängen, bzw. die mit ihnen verbundene Entropieänderung wie eine physikalische Grundgröße einzuführen. Für das vorgeschlagene Verfahren sprechen u. E. mehrere Vorteile:

- Die neue Größe ergibt sich nicht, wie üblicherweise die Entropie, gewissermaßen als ‚Abfallprodukt‘ bei der Untersuchung von Wärmekraftmaschinen, so daß ihre Bedeutung erst nachträglich deutlich werden kann; sie wird vielmehr entwickelt mit dem Ziel, die Unumkehrbarkeit oder die Ablaufrichtung von Vorgängen beschreiben und vorhersagen zu können.
- Deshalb spielt auch der Grenzfall der Reversibilität zunächst keine Rolle. Die Annäherung an reversible Prozesse ist erst erforderlich, wenn Zahlenwerte so genau wie möglich bestimmt werden sollen: nicht beim qualitativen Vergleich, sondern bei der Zuordnung von Zahlenwerten muß der betreffende Vorgang durch einen Vergleichsprozeß reversibel gemacht werden.
- Es müssen nur wenige physikalische (oder chemische) Vorkenntnisse vorausgesetzt werden. Einführende Untersuchungen sind deshalb nicht schwieriger als z. B. beim Energiebegriff und durchaus bereits in der Sekundarstufe I möglich. Angesichts ihrer Bedeutung für das Verständnis des Energiebegriffs (siehe /2/) sind sie dort sogar wünschenswert.
- Vorstellungen vom atomaren Aufbau der Materie und damit Kenntnisse aus den verschie-

densten Phänomenbereichen müssen nicht vorausgesetzt werden. Die Überlegungen bieten jedoch zahlreiche Ansatzpunkte für die gleichzeitige Bildung und gegenseitige Stützung von Entropiebegriff und Ordnungsvorstellungen.

- Schließlich führt die Begriffsbildung – und darauf lag hier das Schwergewicht – in Physik und Chemie zu völlig analogen Fragestellungen und Untersuchungen. Sie ist deshalb im Schulunterricht beider Fächer möglich – und zwar so, daß die Bedeutung für das jeweils andere Fach unmittelbar einsichtig wird.

#### Anmerkungen

- 1) Dieser Einwand muß auch gegen die Einführung der Entropie als ‚Träger‘ der Wärme(energie) /1/ erhoben werden; denn die Vorstellung eines Entropieflusses, die dabei konstitutiv für die Begriffsbildung ist, beruht wesentlich auf der Erhaltungseigenschaft der Entropie bei reversiblen Energieumwandlungs- und transportprozessen.
- 2) Kürzlich ist ein Aufsatz /5/ erschienen, der im Zusammenhang mit der Untersuchung des ‚Antriebs‘ chemischer Reaktionen zu ganz ähnlichen Überlegungen kommt.
- 3) Es ist schwierig, eine adäquate Übersetzung des Terminus ‚Irreversibilität‘ zu finden: ‚Unumkehrbarkeit‘ trifft den Sinn nicht genau, und Begriffe, die sich in manchen Zusammenhängen anbieten (z. B. ‚Energieentwertung‘ bei Energieumwandlungsprozessen /3/ oder ‚Antrieb‘ bei chemischen Reaktionen /5/), liegen in anderen Zusammenhängen weniger nahe. Wir bleiben deshalb bei dem in der Fachwissenschaft benutzen Terminus, der dort allerdings nur klassifikatorischen aber keinen quantitativen Charakter hat.
- 4) Genau genommen ist das nur unter gewissen logischen und empirischen Voraussetzungen richtig, von deren Gültigkeit man sich zunächst überzeugen muß. Für eine Analyse dieser Voraussetzungen fehlt hier der Platz (siehe dazu die allgemeine Diskussion in /6/ bzw. speziell zum Entropiebegriff /7/).
- 5) Die Problematik der Einheitswahl wird hier nicht behandelt (siehe /4/).
- 6) Ebenso wie bei allen anderen sogenannten extensiven Größen (wie z. B. Masse und Stromstärke), deren Skala durch eine solche ‚Vielfachheitsvereinbarung‘ festgelegt wird, ist diese Festlegung äquivalent zur Forderung der Additivität für den Begriff der Irreversibilität: Setzt sich ein Prozeß  $\alpha$  aus zwei Teilprozessen  $b$  und  $\gamma$  zusammen,

$$\alpha = b \oplus \gamma$$

so setzt sich seine Irreversibilität additiv aus denen der Teilvergänge zusammen:

$$I(\alpha) = I(b \oplus \gamma) = I(b) + I(\gamma).$$

Es ist üblich, die Irreversibilität eines Prozesses  $\alpha$ , zu dessen Beginn das betreffende System den Zustand  $a_1$ , nach dessen Abschluß es den Zustand  $a_2$  besitzt,

$$\alpha = [a_1, a_2],$$

als Differenz der Werte einer Zustandsfunktion, der Entropie  $S$ , darzustellen:

$$I(\alpha) = I([a_1, a_2]) = S(a_2) - S(a_1) = \Delta S.$$

- 7) Elektrochemie-Arbeitsplatz der Firma LEHRMITTELBAU MAEY
- 8) Genauer bestehen die Prozesse aus je einem Formelumsatz der angegebenen Reaktionsgleichungen.
- 9) Dabei führen z. B. zunächst die bei der Oxidation von Zink freiwerdenden Elektronen zur Reduktion der zum Endzustand von  $b$  gehörenden Kupferionen, während erst die bei der Oxidation von Silber freiwerdenden Elektronen zur Reduktion der zum Anfangszustand von  $\alpha$  gehörenden Kupferionen führen.
- 10) Der Zusammenhang zwischen der Richtung des elektrischen Stromes und der Reaktionsrichtung läßt sich an den Elektroden direkt beobachten.
- 11) Bei einer Parallelschaltung zweier (Cu/Ag)-Elemente, an die man zunächst auch denken könnte, halbiert sich in beiden Elementen die Stromstärke und damit auch der Umsatz, so daß durch  $\alpha$  zweimal  $\frac{1}{2} b$  zurückgespult wird und wieder folgt:  $I(\alpha) > I(b)$ .
- 12) Ganz analog muß man bei andren extensiven Größen vorgehen, um aufgrund des Additivitätsprinzips zu Meßwerten zu gelangen.
- 13) Bei der benutzten Experimentieranordnung beträgt das Verhältnis der EMK's genaugenommen 1,08 V/0,42 V = 2,57, wenn die verwendeten Salzlösungen 0,1-molar sind (siehe Abschn. 3.2.2.). Der Literaturwert beträgt 1,11 V/0,43 V = 2,41. Aufgrund der Diffusionspotentiale am Diaphragma werden hier kleinere Werte gemessen.
- 14) An dieser Stelle kann der Irreversibilitätsbegriff so erweitert werden, daß auch den in den Halbelementen ablaufenden (bzw. zurückgespulten) Oxidationen Werte zugeordnet werden können. Die EMK's erweisen sich nämlich als additiv. so gilt z. B.

$$\begin{aligned}\gamma(Zn/Ag) &= 1,50 \text{ V} \\ &= 1,08 \text{ V} + 0,42 \text{ V} \\ &= \gamma(Zn/Cu) + \gamma(Cu/Ag).\end{aligned}$$

Deshalb ist es möglich, die EMK's so als Differenz darzustellen, daß die einzelnen Werte den Halbzellen zugeordnet werden können, z. B.

$$\begin{aligned}\gamma(Zn/Cu) &= \gamma(Zn/Zn^{++}) - \gamma(Cu/Cu^{++}).\end{aligned}$$

Betrachtet man deshalb z. B. die Reaktion  $\alpha$  als einen Vorgang, bei dem die Oxidation von Zink die Oxidation von Kupfer zurückgespult, dann wird das elektrochemische Potential  $\gamma$  einer Halbzelle ein Maß für die Irreversibilität der in ihr ablaufenden (bzw. zurückgespulten) Oxidation.

- 15) Praktisch ist die zu verrichtende Arbeit geringer, weil die Spannung des Elementes bei Belastung geringer wird: ein Teil der Arbeit wird innerhalb des Elementes in Wärme umgesetzt.
- 16) vgl. Anmerkung 6.

- 17) In dieser Arbeit werden Energiebeträge positiv gezählt, wenn sie dem betrachteten System, hier also dem Reaktionsgefäß zugeführt werden, sonst negativ.  $I(\alpha_U)$  ist deshalb positiv, wenn Wärme an die Umgebung abgegeben wird.
- 18) Hier wird zum ersten Mal deutlich, daß es bei der Betrachtung von Vorgängen als Rückspulprozesse – und damit bei der Irreversibilitätsmessung – nur auf einen Vergleich von Anfangs- und Endzuständen kommt, nicht aber auf den ‚Weg‘ dazwischen: Anfangs- und Endzustände der beteiligten Systeme sind bei Verrichtung von Arbeit so, als hätte der Prozeß einen Dissipationsprozeß zurückgespult – und nur darauf kommt es an.
- 19) Vgl. Anmerkung 16.
- 20) In diesem Sinne entspricht z. B. ein mit 0,1-molaren Lösungen gefülltes (Zn/Cu)-Element mit dem Eintauen eines Zn-Bleches in eine 0,1 m Cu<sup>++</sup>/0,1 m Zn<sup>++</sup>-SO<sub>4</sub>-Lösung.
- 21) Im angeführten Beispiel (Abb. 4) ergibt sich eine EMK von ca. 30 mV und ein Stromfluß von links nach rechts.
- 22) Den quantitativen Zusammenhang stellt die sogenannte Nernst'sche Gleichung dar, aus der sich für die Konzentrationsabhängigkeit der EMK bei Zimmertemperatur folgende Gleichung ergibt:

$$e = e_0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{C_{\text{Red}}}{C_{0x}};$$

- dabei bedeuten n die in der Redoxgleichung ausgetauschten Elektronen und C<sub>Red</sub> (C<sub>0x</sub>) die Konzentration (genauer: Aktivität) der Salzlösung auf der Reduktions-(Oxidations-)Seite des Elements.
- 23) Strenggenommen muß man auch noch fordern, daß das thermische System dabei seine Form nicht ändert: die adiabatische Kompression eines Gases braucht nämlich nicht irreversibel zu sein.
- 24) Vgl. Anmerkung 18: Um z. B. den Vorgang in Abb. 5a als Rückspulvorgang betrachten zu können, muß man sich vorstellen, der durch das Herunterfallen des einen Gewichtstückes frei werdende Energiebetrag werde zunächst als Wärme an die Umgebung abgegeben und dann dieser teilweise wieder entzogen und in Arbeit verwandelt.
- 25) Vgl. Anmerkung 6.
- 26) Die Skala dieses Temperaturbegriffes erweist sich bei der Untersuchung von Expansionsprozessen idealer Gase oder von Wärmekraftmaschinen als identisch mit der durch Gasthermometer definierten Skala (siehe z. B. /12/, /4/ und /7/).

## Literatur

- /1/ Falk, G.; HERRMANN, F. (Herausgeber):  
Thermodynamik – nicht Wärmelehre, sondern Grundlage der Physik, 1. Teil: Energie und Entropie, darin insbesondere HERRMANN, F.: Entropie in der Schule, S. 29-36, Schroedel: Hannover 1977
- /2/ SCHLICHTING, H. J.; BACKHAUS, U.:

Physikunterricht 5-10, U & S Pädagogik München: Beltz 1981. S. 89ff

- /3/ SCHLICHTING, H. J.; BACKHAUS, U.:  
Energieverbrauch und Energieentwertung, Der Physikunterricht 18/3, 24 (1984)
- /4/ BACKHAUS, U.; SCHLICHTING, H. J.:  
Entropie und Energie: Zwei Größen zu Beschreibung von Irreversibilität und Energieentwertung, Der Physikunterricht 18/3, 41 (1984)
- /5/ JOB, G.: Chemische Dynamik I – der Antrieb einer Reaktion als Grundgröße. chim. did. 8, 229 (1982)
- /6/ STEGMÜLLER, W.: Probleme und Resultate der Wissenschaftstheorie und Analytischen Philosophie, Band II: Theorie und Erfahrung, Berlin usw.: Springer 1970
- /7/ BACKHAUS, U.: Die Entropie als Größe zur Beschreibung der Unumkehrbarkeit von Vorgängen, Dissertation, Universität Osnabrück 1982
- /8/ JOST, W.; TROE, J.: Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie, Darmstadt: Steinkopff 1973
- /9/ WIBERG, E.: Die chemische Affinität. Eine Einführung in die Lehre von der Triebkraft chemischer Reaktionen, de Gruyter: Berlin 1964
- /10/ STEIN, R.: Einführung in die Elektrochemie; Theorie und Praktikumsversuche, Bonn: Lehrmittelbau Prof. Dr. Maey GmbH 1978
- /11/ CALLEN, H. B.: Thermodynamics, New York usw. Wiley 1960
- /12/ HOLMAN, J. P.: Thermodynamics, Tokyo usw.: McGraw Hill 1980