

## Zur Geschichte der Irreversibilität

von H. Joachim Schlichting

*Die Hauptentwicklungslinien des phänomenologischen Irreversibilitätskonzepts werden aufgrund historischer Quellen dargestellt. Dabei liegt das Augenmerk auf der Erörterung der verschiedenen Artikulationen, die die Irreversibilität im Laufe ihrer Geschichte erfahren hat.*

### 1 Einleitung

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik, das Energieprinzip, kann als Ergebnis der Übertragung der im Bereich materieller Körper so fruchtbaren Vorstellung der unvernichbaren und unerzeugbaren Substanz auf den Bereich der "Vorgänge" angesehen werden. Dies entspricht sicherlich dem Bestreben des menschlichen Denkens, das sich Verändernde in der Welt in Begriffen der darin bewahrten Invarianten zu erfassen. In der Tat lautet die allgemeinste Form des Energiesatzes „Es gibt etwas, das konstant bleibt“ (POINCARÉ 1906, S. 134). Dementsprechend lassen sich viele Wurzeln des Energieprinzips ausmachen, die weit in die Zeit vor dessen erster allgemeiner Formulierung durch J. R. MAYER im Jahre 1839 zurückreichen.

Im Unterschied dazu läßt sich das im zweiten Hauptsatz der Thermodynamik (Entropiesatz) enthaltene Prinzip der Irreversibilität gewissermaßen als Korrektiv jener substanzialen Weltansicht auffassen, durch die jene Erfahrungen konzeptualisiert werden, die dem Erhaltungsprinzip zu widersprechen scheinen. Anders als beim Energieprinzip, das sich der Uhrwerkwelt DESCARTES' und NEWTONs nahtlos einfügte, mußte das unwiderrufliche, irreversible Veränderungen beschreibende Entropieprinzip als Bedrohung dieser Welt aufgefaßt werden.<sup>1)</sup> Viele Ursachen alternativer Konzeptualisierungen der Entropie können daher als Versuch angesehen werden, die klassische Physik vor dem Entropiegesetz zu schützen. Übersehen wurde dabei ein bereits von den Energetikern, hervorgehobener konstruktiver Aspekt: Durch das Entropieprinzip werden Ablaufrichtung und zeitliche Entwicklung von Vorgängen bestimmt. Erst darauf konnte die Überzeugung gegründet werden, daß das Entropieprinzip die Bedingung der Möglichkeit von Vorgängen darstellt, also gleichsam als Antrieb für jegliches Geschehen angesehen werden muß. Dieser Gesichtspunkt spielt übrigens in der noch im wissenschaftlichen Fluß stehenden Nichtgleichgewichtsthermodynamik (die sich u. a. mit Evolution und Selbstorganisation komplexer Strukturen befaßt) eine wesentliche Rolle (vgl. Z. B. PRIGOGINE et al. 1980).

Obwohl irreversible Phänomene alltäglich sind und sicherlich auch den Klassikern bewußt waren, wurden sie offenbar als nicht wesentlich für die Be-

schreibung der Welt angesehen. Beispielsweise sagt NEWTON, daß „Bewegung mehr dazu neigt, verloren zu gehen als erhalten zu sein, und stets am zerfallen“ ist (NEWTON 1730, S. 398)<sup>2)</sup>. Er zieht daraus jedoch keine wissenschaftlichen Konsequenzen. Ganz im Gegenteil: Der Name NEWTON steht für Reibungsfreiheit, Reversibilität, Zeitumkehrinvarianz.

Mit der zunehmenden Verbreitung der Dampfmaschinen zu Beginn des 18. Jahrhunderts wurde das Problem der Irreversibilität, nunmehr mit dem Gewicht wirtschaftlicher Interessen versehen, über den Umweg der Ingenieure erneut an die Physiker herangetragen. Sadi CARNOT, Sohn eines berühmten Ingenieurs, muß als der erste angesehen werden, der die Irreversibilität einer ersten physikalisch zu nennenden Konzeptualisierung zugänglich machte, indem er die Frage untersuchte, „ob die bewegende Kraft (puissance motrice; wir würden heute von „Arbeit“ sprechen) der Wärme begrenzt oder ob sie ohne Grenzen ist“ (CARNOT 1824, S. 7)\*. Diese Arbeit, die weitgehend ohne Vorgeschichte entstand, stellt die einzige Basis für die Konzeptualisierung der Irreversibilität in den verschiedensten Versionen dar. Die Tatsache, daß CARNOTS „Réflexions“ noch vor MAYERs erster Fassung des Energieprinzips erschien, sollte jedoch nicht so verstanden werden, daß das Entropieprinzip vor dem Energieprinzip in den Blick kam (BARNETT 1958). Dies wäre schon rein logisch schwierig gewesen, weil Irreversibilitäten bzw. bleibende Veränderungen nur vor dem invarianten Hintergrund eines Erhaltungskonzepts wahrgenommen werden können (vgl. BRUSH 1974, S. 546). Dementsprechend spielt in der Theorie CARNOTS der Satz von der Unmöglichkeit, Arbeit aus dem Nichts zu erzeugen, bei der Formulierung des CARNOTSchen Prinzips eine wesentliche Rolle.

Die Konzeptualisierung der Irreversibilität hat jedoch nicht zur Zerstörung der klassischen Weltmaschine geführt. Sie wurde nicht in die bestehenden Theorien integriert, sondern etablierte sich als einer der Eckpfeiler einer neuen Disziplin, der klassischen Thermodynamik, die sich als relativ eigenständige Theorie zu den anderen Disziplinen hinzugesellte. Sie hat bis heute eine Außenseiterposition inne, die sich z. B. in der Physikausbildung in einer weitgehenden Nichtbeachtung bemerkbar macht: Das Entropieprinzip ist für das Verständnis der etwa

in der Mechanik entwickelten reversiblen, linearen Welt entbehrlich. im Gegenteil, es würde zu einer weitgehenden Relativierung der dort gewonnenen Ergebnisse führen. Andererseits beginnt sich nicht zuletzt aufgrund der aktuellen Ergebnisse der Nichtgleichgewichtsthermodynamik die Einsicht durchzusetzen, daß die reversible, lineare Weltansicht wesentliche Aspekte übersieht.

## 2 CARNOTs Vorarbeiten

CARNOTs berühmte „Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance“ aus dem Jahre 1824 stellen die wesentlichen Ideen dar, auf die jede Entropie-einführung mehr oder weniger direkt zurückgeht. Ausgangspunkt der CARNOTschen Überlegungen war die Frage, „Ob die bewegende Kraft der Wärme begrenzt oder ob sie ohne Grenzen ist, ob mögliche Verbesserungen der Wärmekraftmaschine eine angebbare Grenze haben, die von der Natur der Sache her durch welches Mittel auch immer nicht überschritten werden kann, oder ob im Gegenteil Verbesserungen beliebig ausgedehnt werden können“\* (CARNOT 1824, S. 7). Zur Beantwortung dieser Frage entwickelte CARNOT eine allgemeine Theorie, die hier nur ganz grob skizziert werden kann. Er beginnt mit einer Diskussion der damals in rascher Verbreitung begriffenen Dampfmaschine, die CARNOT zufolge nach folgendem Prinzip arbeitet: Die Wärme (calorique), die im Feuerraum durch die Verbrennung entwickelt wird, durchquert die Wände des Heizkessels und sorgt für die Entwicklung von Dampf. Dieser gelangt in den Zylinder und entwickelt durch seine Ausdehnung bewegende Kraft (Arbeit). Schließlich gelangt der Dampf in den Kondensator, wo er sich durch Kontakt mit kaltem Wasser wieder verflüssigt. „Das kalte Wasser des Kondensators nimmt somit letztlich die Wärme auf, die durch Verbrennung entwickelt worden ist“\* (CARNOT 1824, S. 9). Für CARNOT wird demnach die Produktion von Arbeit in einer Dampfmaschine nicht durch „wirklichen Verbrauch von Wärme, sondern durch dessen Transport von einem heißen zu einem kalten Körper“\*, (S. 11) bedingt, ein Prinzip, das für alle Wärmekraftmaschinen gelte. Wärme allein reicht demnach für die Produktion von Arbeit nicht aus, ein kalter Körper ist ebenfalls nötig bzw. allgemein eine Temperaturdifferenz: „Wo immer eine Temperaturdifferenz existiert, kann Arbeit produziert werden. Umgekehrt ist es überall dort, wo man diese Arbeit verbraucht, möglich, eine Temperaturdifferenz entstehen zu lassen“\* (S. 16), z. B. durch Reibung oder Kompression. Dadurch wurde die Idee eines Kreisprozesses nahegelegt. Unter Benutzung der beiden für CARNOTs Theorie zentralen Sätze,

1. der Nichterzeugbarkeit von Arbeit aus dem Nichts und
2. der Erhaltung der Wärme, kann man nämlich folgendermaßen argumentieren: Die durch den kondensierten Dampf an den kalten Körper abgegebene Wärme kann unter Aufwand von Arbeit wieder zum heißen Körper zurücktransportiert werden und bewirkt insgesamt allenfalls einen Verlust an Arbeit. Die Dampfmaschine produziert dann maximale Arbeit, wenn dieser Verlust in einem Kreisprozeß zum Verschwinden gebracht wird. Das ist im Prinzip durch Konstituierung eines reversiblen Kreisprozesses möglich, den CARNOT ausführlich beschreibt. Daraus ergibt sich die Antwort auf den ersten Teil der obigen Frage: Die maximale Arbeit der Dampfmaschine ist begrenzt. Diese Grenze kann in Wirklichkeit nicht erreicht werden.

Die verbleibende Frage, ob durch Wahl eines anderen Arbeitsmittels als Dampf die maximale Arbeit vergrößert werden kann, kann CARNOT aufgrund derselben Überlegungen verneinen. Denn gäbe es eine Arbeitssubstanz, die bei gleicher Temperaturdifferenz eine größere maximale Arbeit erzeugte als Wasserdampf, dann könnte man einen Teil dieser Arbeit benutzen, um mit Hilfe einer Dampfmaschine die Wärme auf das heiße Reservoir zurückzuführen. Nach Durchlaufen eines solchen Zyklus wären alle Körper einschließlich der „Wärme“ in ihrem Ausgangszustand, und es bliebe als einzige Änderung die überschüssige Arbeit der Wärmekraftmaschine mit der hypothetischen Arbeitssubstanz zurück. Da der Zyklus beliebig oft wiederholt werden könnte, würde „nicht nur andauernde Bewegung resultieren, sondern eine unbeschränkte Erzeugung von Arbeit ohne (entsprechenden) Verbrauch von Wärme ... ganz und gar im Widerspruch zu den Vorstellungen, die wir aus den Gesetzen der Mechanik und der gesunden Physik erhalten haben. . .“ (S. 22)\*. Daraus leitet er das heute noch gültige CARNOTsche Theorem ab: „Die bewegende Kraft der Wärme ist unabhängig vom Mittel, das man einsetzt sie zu entwickeln: ihre Menge ist einzig bestimmt durch die Temperaturen der Körper, zwischen denen sich letztlich der Wärmetransport vollzieht.“ (S. 38)\*.

Die entscheidenden Gedanken der CARNOTschen Theorie, auf denen die verschiedenen Versionen späterer Arbeiten zur Erfassung der Irreversibilität beruhen, sind neben der Einführung des Konzepts der Reversibilität und quasistatischer Zustandsänderungen vor allem die folgenden:

- CARNOTs fundamentale Differenzierung von Substanz (z. B. Wärme) in eine inaktive ("potentielle") und eine aktive ("nützliche") Form.

Sie ist enthalten in CARNOTs Analogie, daß Wärme in einer reversiblen Maschine zur Produktion von bewegender Kraft (puissance motrice) in gleicher Weise eine Temperaturdifferenz „durchfällt“ (chute de calorique) wie Wasser in einer Wassermühle eine Höhendifferenz (chute d'eau).

- Die Idee der Irreversibilität. Sie ist enthalten im CARNOTschen Konzept der maximalen bewegenden Kraft", die als nie erreichbarer Grenzfall die Idee des unwiderruflichen Verlusts an bewegender Kraft (Energieverbrauch) bei realen Vorgängen umfaßt.
- Der ingenieurwissenschaftlich orientierte Zugang zu einem physikalischen Konzept, der in der Idee des reversiblen Kreisprozesses zum Ausdruck kommt.

### 3 CLAUSIUS' Entropiekonzept

Die Bedeutung der CARNOTschen Arbeit ist von den Wissenschaftlern zunächst nicht erkannt worden und wäre vermutlich vollkommen in Vergessenheit geraten, wenn nicht eine Arbeit CLAPEYRONs aus dem Jahre 1832 das CARNOTsche Gedankengut der Aufmerksamkeit W THOMSONS und R. CLAUSIUS' zugeführt hätte. Diesen Forschern war aufgefallen, daß das von R. J. MAYER und anderen Wissenschaftlern entwickelte Energieprinzip gewissermaßen nur die halbe Wahrheit darstellte. Zwar fand die Energieerhaltung vor allem durch Arbeiten JOULES zunehmende Bestätigung. Die bei allen (realen) Energieumwandlungen zu machende Erfahrung der Irreversibilität bzw. der Verlust der Arbeitsfähigkeit stand im deutlichen Kontrast zur Energieerhaltung. Für W THOMSON (1848) müssen diese Erfahrungen so fundamental gewesen sein, daß er bereit war, die CARNOTschen Überlegungen, die ja gerade diesen Sachverhalt beschrieben, zu akzeptieren. Die damit verbundene Annahme der Erhaltung der Wärme brachte ihn jedoch in Widerspruch zum Energiesatz.

Demgegenüber war CLAUSIUS bereits von der Äquivalenz von (mechanischer) Arbeit und Wärme überzeugt. Wenn er dennoch an CARNOTs Theorie festhielt und sich daranmachte, sie durch eine entsprechende Modifikation mit dem Energieprinzip zu vereinen, dann aus der Einsicht, daß „sie zum Teil durch die Erfahrung eine auffallende Bestätigung gefunden hat“ (CLAUSIUS 1850, S. 372). Daß ihm dies ohne größere Schwierigkeiten gelang, beruht letztlich auf der Unabhängigkeit des CARNOTschen Theorems von der Äquivalenz von Arbeit und Wärme.

CLAUSIUS übersah aber zunächst völlig die in CARNOTs Theorie enthaltenen Vorstellungen zur

Irreversibilität, indem für ihn "ein Verlust von Arbeitskraft in der Natur ... nicht wohl denkbar ist" (CLAUSIUS 1850, S. 371). Dieser Aspekt war aber wiederum für THOMSON fundamental: "In der materiellen Welt ist alles fortschreitend (progressive). Die materielle Welt könnte nicht zu irgend einem vorangegangenen Zustand zurückkommen ... d. h. ich glaube, daß . . . die Tendenz der materiellen Welt dann besteht, daß Bewegung zerstreut wird." (THOMSON 1851, zitiert nach BRUSH 1976, S. 572). In dieser Feststellung werden bereits Aspekte der Irreversibilität angedeutet (wie das Prinzip der Einseitigkeit von Abläufen sich selbst überlassener Systeme, die Auszeichnung der Zeitrichtung, das Prinzip der Zerstreuung), die erst viel später eine klare physikalische Bedeutung erhalten, die aber den Begriffsbildungsprozeß in den 60er Jahren des vorigen Jahrhunderts vorantrieben. Der Versuch, CARNOTs Prinzip mit diesen Erfahrungen zu vereinen, führte nämlich zu mehreren sich wechselseitig präzisierenden Formulierungen des „zweiten Hauptsatzes“, wie dieses Irreversibilitätsprinzip ab 1851 genannt wurde, durch THOMSON und CLAUSIUS. Die folgende Version des zweiten Hauptsatzes bildete schließlich die Basis, auf der CLAUSIUS Im Jahre 1854 das Konzept des sogenannten Äquivalenzwertes gründete: „Es kann nie Wärme aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen, wenn nicht gleichzeitig eine andere damit zusammenhängende Änderung eintritt“. Mit dem Zusatz „ohne ... andere ... Veränderung“ soll festgestellt werden, daß Wärme durchaus auch vom kalten zum warmen Körper fließen kann, wenn nur gleichzeitig ein Prozeß in umgekehrter Richtung abläuft, der dem Übergang von mindestens genauso viel Wärme vom warmen zum kalten Körper äquivalent ist.

Mit dem Ziel, diese Erfahrungen zu quantifizieren, charakterisiert CLAUSIUS die Umwandlung von Arbeit in Wärme  $Q$  bei der Temperatur  $t$  durch den Äquivalenzwert (ebd. S. 494)  $Q f(t)$ , wobei  $f(t)$  eine Funktion der Temperatur  $t$  ist.  $f(t)$  setzt er schließlich gleich  $1/T$ , womit er den Leser offenbar psychologisch darauf vorbereiten will, daß  $f(t)$  die kurz vorher von THOMSON eingeführte reziproke absolute Temperatur ist, obwohl er diese Identität zu diesem Zeitpunkt noch nicht zeigen kann CLAUSIUS kommt schließlich zu dem Ergebnis, daß für einen reversiblen zyklischen Prozeß der gesamte Äquivalenzwert aller Umwandlungen

$$N = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \dots = \sum \frac{Q}{T} \text{ bzw. (wenn man den}$$

Vorgang bei sich stetig ändernden Temperaturen

betrachtet)  $N = \frac{dQ}{T}$ , verschwinden muß (CLAUSIUS 1854, S. 499). Damit gilt „für alle umkehrba-

ren Kreisprozesse . . . als analytischer Ausdruck Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie die Gleichung:

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \text{ " (ebd. S. 500).}$$

Der Beweis beruht auf dem oben formulierten Irreversibilitätsprinzip: Der Ausdruck kann nicht negativ sein. Denn dieses bedeutete den Wärmeübergang vom kalten zum warmen Körper ohne sonstige Veränderungen, was im Widerspruch zum obigen Prinzip des zweiten Hauptsatzes stünde. Er kann aber auch nicht positiv sein. Dann könnte man nämlich den reversiblen Kreisprozeß rückwärts laufen lassen und würde wieder einen negativen Wert erhalten, was aber soeben ausgeschlossen werden konnte. Für den nicht reversiblen Fall stellt CLAUSIUS (1854) fest: „Die algebraische Summe aller in einem Kreisprozeß vorkommenden Verwandlungen kann nur positiv sein“. Unter solchen irreversiblen Prozessen CLAUSIUS spricht von „uncompensirten Verwandlungen“ versteht er Wärmeleitung, Erzeugung von Wärme durch Reibung (Dissipation) oder das Fließen eines elektrischen Stroms gegen einen Widerstand und mechanische Bewegungen, deren kinetische Energie schließlich in Wärme übergeht.

Damit ist die allgemeine Bedeutung des zweiten Hauptsatzes bereits angedeutet. Nicht zuletzt durch vielfältige Kritik an seinen Arbeiten u. a. von RANKINE und HIRN (vgl. HELM 1898, S. 108 ff.) wurde CLAUSIUS gleich in der Folgezeit gezwungen, seine Gedanken weiter zu präzisieren (z. B. Nachweis, daß T gleich der absoluten Temperatur ist) und zu verfeinern. Dadurch wurde er schließlich von der universellen Bedeutung seines Prinzips überzeugt, das sowohl zur Beschreibung der Dissipation von Energie (THOMSON 1852) als auch zur Erfassung des gerichteten Ablaufs (kosmischer) Vorgänge geeignet war. Selbstbewußt prägte er 1865 den berühmten Begriff der Entropie, durch den er den Äquivalenzwert ersetzte, und gab den „beiden Hauptsätzen der mechanischen Theorie der Wärme“ die folgende berühmte Fassung.

„1. Die Energie der Welt ist konstant.

2. Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu.“

(CLAUSIUS 1865, S. 400)

#### 4 Weiterentwicklung des Entropiekonzeptes

Nach der allgemeinen Verbreitung des Entropiekonzeptes entwickelten sich aus dem gemeinsamen Bemühen heraus, die Entropie auf eine allgemeinere, tieferliegende Basis zu stellen, zwei konträre, sich teilweise leidenschaftlich bekämpfende Haupt-

strömungen, die einerseits eine mechanistische und andererseits eine energetische Begründung der Entropie im Auge hatten. Die mechanistische Strömung, die im Rahmen unserer Beschränkung auf phänomenologische Ansätze nur kurz skizziert werden soll, mündete schließlich in die heute innerhalb der Fachwissenschaft nach wie vor bedeutende Theorie der statistischen Mechanik ein und hatte eine weitgehende Loslösung der Entropie von deren energetischphänomenologischen Ursprüngen zur Folge. Demgegenüber kam die energetische Strömung mit dem „Aussterben“ ihrer Vertreter zum Erliegen, vermutlich vor allem wegen deren rigoroser Ablehnung atomistischer Vorstellungen, welche in der Folgezeit auf einer sich sehr schnell konsolidierenden empirischen Basis gegründet werden konnten. Zahlreiche „energetische“ Ideen finden sich jedoch in phänomenologischen Artikulationen der Thermodynamik wieder.

#### 4.1 Mechanistische Bemühungen

Versuche, das Entropieprinzip von einem mechanistischen Standpunkt aus zu begründen, wurden bereits von CLAUSIUS begonnen. Dem lag die damals noch weit verbreitete Auffassung zugrunde, die Physik sei insgesamt auf Vorstellungen der klassischen Mechanik zurückzuführen. Diese Bemühungen waren natürlich insofern vom Scheitern verurteilt, als das Entropieprinzip ja gewissermaßen als Korrektiv zur reversiblen Uhrwerkwelt der Mechanik entwickelt worden war. Im Rahmen der vor allem von MAXWELL und BOLTZMANN entwickelten statistischen Methoden, die zumindest implizit auf der Hypothese molekularer Unordnung basierten, gelang es jedoch, wahrscheinlichkeitstheoretische Überlegungen auf ein System von Teilchen zu übertragen, die alle der Newtonschen Mechanik gehorchen. Auf dieser Grundlage konnte dann BOLTZMANN (1872) sein berühmtes H-Theorem ableiten, welches ihn schließlich zu einer einfachen Beziehung zwischen Entropie und Wahrscheinlichkeit, dem sogenannten Boltzmann-Prinzip führte.

PLANCK brachte dieses Prinzip bei dem Versuch, eine Theorie der Schwarzkörper-Strahlung zu entwickeln, in die heute noch gültige Form

$$S = k \ln W,$$

wobei S die Entropie, W die thermodynamische Wahrscheinlichkeit und k die sogenannte Boltzmann-Konstante darstellt (PLANCK 1958). Mit Hilfe dieser Beziehung läßt sich die Irreversibilität als die Tendenz eines Systems beschreiben, von einem weniger wahrscheinlichen zu einem wahrscheinlicheren Zustand überzugehen. PLANCK leg-

te mit dieser Ableitung gleichzeitig den Grundstein für die Quantenmechanik.

Eine Frage hat die Diskussion um die statische Deutung des Entropieprinzips immer wieder bewegt: ist die für die Ableitung des Prinzips notwendige Hypothese molekularer Unordnung eine inhärente Eigenschaft der Natur, oder beschreibt sie lediglich das beschränkte Wissen des Beobachters über die Natur? Diese Frage, die letztlich überein deterministisches oder indeterministisches Weltbild entscheidet, ist heute noch offen, obwohl neuere Ergebnisse der Nichtgleichgewichtsthermodynamik letzteres zu favorisieren scheinen. In der weitgehend akzeptierten Kopenhagener Deutung der Quantenmechanik ist die Frage gegenstandslos, da in ihr der Beobachter selbst im Prinzip nicht unabhängig vom Beobachtungsgegenstand gesehen werden kann.

Das statistische Entropiekonzept hat heute Anwendungsbereiche außerhalb der Physik z. B. in der Kunst, der Wirtschaft, der Informationstheorie usw. gefunden. Die informationstheoretische Version des Entropiekonzepts wird von manchen Autoren als allgemeinsten Ausgangspunkt für die Entropieführung schlechthin angesehen (z. B. JAYNES 1957).

#### 4.2 Energetische Bemühungen

Als Ausgangspunkt der Energetik kann der Versuch angesehen werden, das im Entropieprinzip zum Ausdruck kommende Bestreben von Vorgängen, in einer bestimmten Richtung abzulaufen, nicht nur für thermische Phänomene, sondern auch für mechanische, elektrische, chemische usw. als charakteristisch anzusehen (vgl. OSTWALD 1908, S. 88 ff.). An die Stelle des zweiten Hauptsatzes tritt dementsprechend der folgende Satz:

Jede Energieform hat das Bestreben, von Stellen, in welchen sie in höherer Intensität vorhanden ist, zu Stellen von niedrigerer Intensität überzugehen (HELM 1887, S. 62).

Ähnlich wie Wärme das Bestreben zeige, von hoher Temperatur zu niedrigerer zu fließen, strebe Masse von einer höheren zu einer niedrigeren Lage, elektrische Ladung von höherem zu niedrigerem Potential usw.

Diesem Sachverhalt entsprechend werden die einzelnen Energieformen in der allgemeinen Form  $J \cdot dM$  geschrieben, wobei die Intensität, Stärke, Kraft der Erscheinung,  $M$  die Quantität, Menge, Größe darstellt, so daß für eine beliebige Energieänderung  $dE$

$$dE = \sum J_i dM_i$$

(i numeriert die einzelnen Energieformen durch) gilt. In dieser heute als GIBBSsche Fundamentalform geläufigen Zerlegung hat die Entropie in der Energieform Wärme denselben Stellenwert wie das Gewicht für die Lageenergie oder die elektrische Ladung für die elektrische Energie. Ebenso wie das Wasser in einem Wasserfall eine Höhendifferenz durchfalle, durchlaufe die Entropie eine Temperaturdifferenz. Auch die als Charakteristikum der Wärme angesehene unvollständige Umwandelbarkeit in eine andere Energieform teile sie im Grunde mit allen anderen Energieformen Die durch den Entropiesatz auferlegte Beschränkung, wonach von einer gegebenen Wärmeenergie  $dQ$  maximal der Anteil

$$(1) \quad dW = dS(T - T_0) = dQ \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)$$

in Arbeit umgewandelt werden kann, gelte nämlich allgemein. Ersetzt man beispielsweise die Entropieänderung  $dS$  durch die Gewichtsänderung  $dG$  einer eine Höhe durchfallenden Wassermenge und die Temperaturen  $T$  und  $T_0 < T$  durch die Höhen  $H$  und  $H_0 < H$ , wobei  $H_0$  ebenso wie  $T_0$  das niedrigste zugängliche Intensitätsniveau darstellt, dann erhält man einen entsprechenden Ausdruck für die gewinnbare Arbeit. Diese Entsprechung werde üblicherweise dadurch verschleiert, daß man dies tiefste zugängliche Niveau Null setzt, während man sich bei der Temperatur stets auf den absoluten Nullpunkt beziehen pflege (ebd. S. 64 ff.).<sup>3)</sup>

#### 5 Entropie als Wärme

Die u. a. von CLAUDIUS kritisierte Analogie CARNOTS zwischen Dampfmaschine und Wassermühle konnte von den Energetikern dadurch reaktiviert werden, daß man nicht die Wärme als die die Temperaturdifferenz durchfallende Quantität ansah, sondern die von CLAUDIUS eingeführte Entropie (vgl. OSTWALD 1908, S. 77). Vor allem dieser Sachverhalt ist von verschiedenen Wissenschaftlern zum Anlaß genommen worden, darauf hinzuweisen, daß CARNOTS Theorie „unmittelbar zur korrekten Lösung der Beziehungen zwischen Wärme und bewegender Kraft (Energie oder Arbeit) in allen reversiblen Prozessen führt“\*, (CALLENDAR 1911, S. 186). Dazu brauchte man lediglich die üblicherweise ohne Unterscheidung mit Wärme übersetzten Begriffe CARNOTS, „calorique“ und „chaleur“ mit „Entropie“ und „Wärme“ zu bezeichnen (vgl. LA MER 1954). Ob CARNOT tatsächlich eine solche konzeptuelle Aufschlüsselung der Wärmeerscheinungen in „energetische“ und „entropische“ im Auge hatte, ist historisch jedoch umstritten (siehe etwa die Kontroverse LA MER 1954, 1955; KUHN 1954). jedenfalls argumentiert er in den *Réflexions* sowohl mit den Erhaltungsei-

enschaften der Wärme als auch mit der Eigenschaft, in Arbeit umgewandelt werden zu können (CARNOT 1824, S. 21, Anm.).

Der „energetische“ und der „entropische“ Aspekt der Wärme lassen es folglich zu, die Wärmemenge ebenso logisch und fundamental auf der Basis der Entropie einzuführen wie auf der Basis der Energie (vgl. GUGGENHEIM 1933). Auf dieser Einsicht beruht die von BRONSTED vorgeschlagene Begründung einer „energetischen“ Thermodynamik, in der die Entropie direkt eingeführt wird. Dazu identifiziert er letztlich die reversible mit einem Wärmereservoir ausgetauschte sogenannte „thermische Quantität“ (thermal quantity) als Zustandsgröße des Reservoirs. „Die Arbeitsweise des Wärmereservoirs dient uns also dazu, die thermische Quantität zu definieren und sie auf konventionelle Weise zu messen. Wir werden sie mit dem Ausdruck Entropie benennen“\* (BRONSTED 1955, S. 25).

Neben der vor allem von LA MER und BRONSTED vertretenen Ansicht, CARNOTs Réflexions hätte man bei richtiger Leseweise bereits die klassische Thermodynamik entnehmen können, vertritt LERWIG, (1972) die Auffassung, CARNOTs Theorie sei von ähnlicher Struktur wie die klassische Thermodynamik. In beiden Theorien bildeten ein Erhaltungssatz (Energieerhaltung bzw. Erhaltung der Wärme) und ein halber Erhaltungssatz (Entropiesatz bzw. Satz von Nichterzeugbarkeit aber Vernichtbarkeit der Arbeit) die Grundlage. LERWIG kann dementsprechend zeigen, daß beide Theorien denselben Grad an Vollständigkeit besitzen und dieselben Probleme zu lösen vermögen. Auch hier wieder der Schluß, daß die Erfindung der Entropie gar nicht nötig gewesen wäre. Der Preis, der dafür „gezahlt werden mußte, war, daß das eigentliche Konzept der Wärme, das bis dahin eine einfache intuitive Schöpfung gewesen ist, zu einem sehr komplizierten Konzept wurde“\* (LERWIG, 1972, S. 234).

## 6 CARATHÉODORYs Konzeption

In den meisten Einführungen der Entropie wird mehr oder weniger direkt das CARNOTsche Prinzip als Ausgangspunkt gewählt. MAX BORN wies 1921 darauf hin, daß die damit zusammenhängende ingenieurwissenschaftliche Argumentationsweise Überlegungen und Schlüsse enthält, wie sie in keinem anderen Bereich der physikalischen Begriffsbildung üblich sind und machte auf eine bereits 1909 erschienene Arbeit von CARATHÉODORY aufmerksam. In dieser Arbeit wird die Grundlage gelegt, auf der die Entropie nach dem auch für andere physikalischen Größen üblichen Verfahren eingeführt werden kann. Gleichzeitig wird der konzeptuell schwierige Begriff der Wärme vermieden.

Das an die Stelle des Entropieprinzips tretende CARATHÉODOR-Prinzip besagt: In beliebiger Nähe jedes Zustandes gibt es Nachbarzustände, die durch adiabatische Vorgänge vom ersten Zustand aus nicht erreichbar sind. Daraus kann sowohl die absolute Temperatur als auch die Entropie abgeleitet werden. Da das mathematische Anspruchsniveau bei CARATHÉODORY sehr hoch ist und wohl als ein Grund für die nur zögernde Rezeption dieses Verfahrens zur Entropieeinführung angesehen werden muß, haben sich in der Folgezeit zahlreiche Arbeiten damit befaßt, die Grundideen zu vereinfachen; u. a. durch

- Reduzierung der Variablen auf drei, so daß eine geometrische Veranschaulichung möglich ist (z. B. BORN 1921, SEARS 1963, HONIG 1975) und durch
- Verringerung des Abstraktionsgrades durch Hinzunahme weiterer bzw. Abänderung der ursprünglichen Grundannahmen (z. B. ZEMANSKY 1968, SFARS 1966, TURNER 1960).

Eine weitere Anpassung der CARATHÉODORYschen Ideen an die übliche Einführungsprozedur physikalischer Größen wird durch die Arbeiten von BUCHDAHL (1958,1962) und GILES (1964) erreicht. Durch weitgehende Trennung von mathematischem und physikalischem Gehalt der Thermodynamik können die einfließenden Voraussetzungen verdeutlicht werden, wodurch wie man es von anderen physikalischen Größen gewohnt ist eine schrittweise Ausschärfung des Entropiebegriffs möglich wird. GILES führt die Entropie auf der Grundlage eines Irreversibilitätsmaßes für Prozesse ein und erreicht auf diese Weise u. E. die direkteste Konzeptualisierung der sich in allen natürlichen Vorgängen manifestierenden Irreversibilität. Den Ausgangspunkt für den Irreversibilitätsvergleich bildet die Idee, denjenigen von zwei natürlichen Prozessen als stärker irreversibel zu betrachten, der den anderen "zurückspulen" (to drive backwards) kann.

## Anmerkungen und Literatur

1. So sieht F AUERBACH in seinem ansonsten sehr lesenswerten Buch: "Die Weltherrin und ihr Schatten" (1913) in der Energie das die Welt regierende positive Prinzip, in der Entropie hingegen das dem entgegenwirkende negative Prinzip. Er verkennt dabei offenbar die Tatsache, daß Erhaltungssätze insofern inhaltslos sind, als sie über Bedingungen des tatsächlichen Ablaufs von Vorgängen nichts aussagen (vgl. A. STEIN 1909, s. 111 \*).
2. Mit \* gekennzeichnete Zitate sind Übersetzungen von H. J. SCHLICHTING

3. Da die Entropie im Unterschied zu allen anderen Quantitätsgrößen (z. B. dem Gewicht) nicht erhalten ist, sondern anwächst (worauf letztlich das Bestreben zum Ausgleich jeder Intensität beruht) birgt diese Analogie die Gefahr, die Motivation zur Einführung der Entropie, nämlich die Erfassung der Irreversibilität, zu verdecken (vgl. die Kritik PLANCKS 1913, S. 84 Anm.).

AUERBACH, F.: Die Weltherrin und ihr Schatten; Jena: Fischer 1913

BARNETT, M. K.: Sadi Carnot and the second law of Thermodynamics; Osiris 13, 327 (1958)

BOLTZMANN, L.: Weitere Studien über das Wärmegleichgewicht unter Gasmolekülen; Wien. Ber. 66, 275 (1872)

BORN, M.: Kritische Betrachtungen zur traditionellen Darstellung der Thermodynamik; Phys. Zeitschr. 22, 220 (1921)

BRØNSTED, J. N.: Principles and Problems in Energetics; New York: Interscience 1955

BRUSH, St.: The Kind of Motion we call Heat; Amsterdam: North Holland Publ. Comp. 1976

BUCHDAHL, H. A.: A formal treatment of the consequences of the Second Law of Thermodynamics in Carathéodory's formulation; Z. L Phys. 152, 425 (1958)

BUCHDAHL, H. A.: Entropy concept and ordering of states I and II; Z. f. Phys. 168, 316, 386 (1962)

CARATHEODORY, C.: Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik; Math. Ann. 61, 355 (1909)

CALLENDAR, H. L.: The Caloric Theory of Heat and Carnot's Principle; Proc. Phys. Soc. (London) 23, 153189 (1911)

CARNOT, S. : Réflexions sur la puissance motrice et sur les machines propres a développer cette puissance; Paris: Bachelier 1824

CLAUSIUS, R.: Über verschiedene für die Anwendung bequeme Formen der Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie; Poggendorffs Annalen 125, 353 (1865)

CLAUSIUS, R.: Über die bewegende Kraft der Wärme und ihre Gesetze, welche sich daraus für die Wärmelehre selbst ableiten lassen; Poggendorffs Annalen 79, 368 + 500 (1850)

CLAUSIUS, R.: Über eine veränderte Form des Zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie; Poggendorffs Annalen 93, 481 (1854)

GILES, R.: Mathematical Foundations of Thermodynamics; Oxford: Pergamon 1964

GUGGENHEIM, E. A.: Modern Thermodynamics by the Methods of Willard Gibbs; London: Methuen 1933

HELM, G.: Die Lehre von der Energie historisch kritisch entwickelt; Leipzig : A. Felix 1887

HELM, G.: Die Energetik nach ihrer geschichtlichen Entwicklung; Leipzig: Veit & Comp. 1898

HONIG, J. M.: A heuristic formulation of Carathéodory's version of the second law; J. Chem. Educ.52, 418 (1975)

JAYNES, E. T: Information Theory and Statistical Mechanics; Physical Review 106/4, 620 (1957)

LA MER, V. K.: Some current misinterpretations of N. L. Sadi Carnot's Memoir and Cycle; Am. J. Phys. 22,20 (1954) sowie 23, 95 (1955)

NEWTON, I.: Opticks; New York: Dover 1952, basierend auf der vierten Auflage von 1730

OSTWALD, W: Die Energie; Leipzig: J. A. Barth 1908

PLANCK, M.: Thermodynamik; Leipzig: Veit & Comp. 1913

PLANCK, M.: Zur Geschichte der Auffindung des physikalischen Wirkungsquantums, in: M. PLANCK Vorträge und Reden; Braunschweig: Vieweg 1958, .265

POINCARÉ, H.: Wissenschaft und Hypothese Darmstadt: Wissenschaftl. Buchgesellschaft 1974;

PRIGOGINE, L; STENGERS, I.: Dialog mit der Natur; München: Piper 1980

SEARS, F. W.: A simplified simplification of Carathéodory's treatment of thermodynamics; Am. J. Phys. 31, 747 (1963)

SEARS, F. W.: Modified form of Carathéodory's second axiom; Am. J. Phys. 34, 665 (1966)

STEIN, A.: Die Lehre von der Energie; Leipzig: Teubner 1909

THOMSON, W: On a universal tendency in nature to the dissipation of mechanical energy; Mathematical and Physical Papers of W THOMSON: Vol. I; Cambridge: Univ. Press 1882, S. 511 ff.; zuerst 1852 veröffentlicht.

THOMSON, W.: Proc. Cambridge Phil. Soc. 1, 66 (1848), Phil. Mag. 33, 313 (1848)

TURNER, L. A.: Simplification of Carathéodory's treatment of thermodynamics; Am. j. Phys. 28, 78; (1960)

ZEMANSKY, M. W: Heat and Thermodynamics, Tokyo etc.: MacGraw-Hill 1968