

2. Entropie und Temperatur

Gegenstand: Grundzüge der Thermodynamik („Wärmekraftlehre“) als Schwesterwissenschaft der Stoffdynamik („Stoffkraftlehre“).

2.1 Vorüberlegung

Kernbegriffe der Wärmelehre sind: *Entropie S*, *Temperatur T*, *Wärme Q*. Während die Temperatur jedoch jedermann geläufig ist und Wärme leidlich verständlich zu sein scheint, gilt die Entropie als „schwarzes Schaf“ unter den physikalischen Begriffen:

- Schulbücher unterschlagen sie meist ganz,
- einführende Physikbücher „erwähnen“ sie oft nur,
- selbst Fachleute umgehen sie gern.



Warum meidet man die Entropie? An sich ist sie etwas ganz Einfaches: recht genau das, was man sich im Alltag unter Wärme vorstellt! Sie ist, grob gesagt, das Etwas, was man in einem Suppentopf anreichern muss, um das Kochgut zu erwärmen, was der Kaffee verliert, wenn er in der Tasse erkaltet, was in der elektrischen Herdplatte, dem Mikrowellenherd, dem Ölofen erzeugt wird oder was im heißen Wasser befördert, über die Heizkörper verteilt und durch wärmedämmende Wände in der Wohnung und wollene Kleidung im Leib zusammengehalten wird. Leider wurde früher der Name „Wärme“ an eine andere Größe vergeben und damit *S* einer natürlichen Deutung beraubt. So wurde *S* nur abstrakt einführbar und begrifflich schwer zu handhaben.



Zur Illustration wollen wir zunächst die Entropie an Hand einiger typischer, leicht beobachtbarer Eigenschaften charakterisieren, ganz so, wie man eine gesuchte Person mit Hilfe einiger gut erkennbarer, für sie bezeichnender Merkmale beschreibt (z.B. Körpergröße, Haarfarbe, Augenfarbe etc.). Das Bündel dieser Merkmale ist im Grunde das, was eine Person ausmacht, ihr Name nur ein Kürzel für dieses Bündel. Der Steckbrief einer gesuchten Person stellt ein Beispiel für ein solches, allerdings stark gekürztes Merkmalsbündel dar. Ziel ist also quasi einen „Steckbrief“ der Entropie zu entwerfen, der ausreicht, um sie als messbare physikalische Größe zu definieren. Diesen werden wir anschließend untermauern und begründen, indem wir auf atomistische, nur in Gedanken konstruierte und der klassischen Thermodynamik als makroskopischer Theorie eigentlich fremde Vorstellungen zurückgreifen. Als zusätzliche Verständnisstütze sollten wir jedoch die Denkmöglichkeit „Entropie \approx Alltagswärme“ im Auge behalten. Nach der phänomenologischen Charakterisierung soll die Größe schließlich direkt metrisiert werden.

2.2 Makroskopische Eigenschaften der Entropie

Beginnen wir zunächst mit den Merkmalen, die für unsere Alltagserfahrungen bedeutsam sind. Man kann sich die Entropie als ein strömungsfähiges Etwas vorstellen, das in jedem Ding unserer Umwelt in größerer oder kleinerer Menge enthalten ist. Sie ist damit eine *men-genartige* Eigenschaft eines Körpers, d.h. sie bezieht sich auf einen Raumbereich und kann im weitesten Sinne wie ein „Stoff“ behandelt werden. So kann man sie in einem Materiebereich verteilen, anhäufen, einschließen oder umgekehrt daraus herauspumpen, ausquetschen, an einen anderen Gegenstand abschieben. In dieser Hinsicht ist sie vergleichbar etwa mit Ener-

gie, Impuls oder elektrischer Ladung. Entsprechend gibt es auch eine Entropiedichte, wobei die Entropiemenge auf das Volumen bezogen wird.

Die Entropie verändert den Zustand eines Gegenstandes in auffälliger Weise. Wenn ein Stück Materie wenig Entropie enthält, empfindet man es als kalt, enthält dasselbe Stück dagegen viel bzw. sehr viel Entropie, fühlt es sich warm oder sogar heiß an. Vergrößert man die Entropiemenge ständig, dann beginnt das Stück zu glühen und verdampft schließlich wie etwa ein Eisenklotz oder es wandelt und zersetzt sich auf andere Weise wie z.B. ein Holzkloben. Man kann die Entropie auch aus einem Gegenstand herausholen und in einen anderen hineinbringen; dann wird der erste Gegenstand kälter und der andere wärmt sich auf. Kurz gesagt: Die Entropie ist bei allen Wärmeeffekten im Spiele und kann als deren eigentliche Ursache betrachtet werden. Ohne Entropie gibt es keine Temperatur und keine Wärme. Durch diese augenfälligen Wirkungen können wir auch ohne Messgerät Verbleib und Verhalten der Entropie recht gut beobachten.

Die Entropie hat die Neigung, sich *auszubreiten*. In einem gleichförmigen Körper verteilt sie sich von selbst mehr oder weniger schnell gleichmäßig über das ganze Volumen, indem sie von Stellen mit hoher Entropiedichte, an denen der Körper besonders warm ist, in entropieärmere, kühlere Gebiete abströmt. Berühren sich zwei verschieden warme Körper, dann fließt Entropie von dem wärmeren auf den kälteren Körper. Es gibt Stoffe, die die Entropie gut leiten, wie Silber, Kupfer, Aluminium oder auch Diamant und andere, die die Entropie nur recht langsam hindurchlassen, wie etwa Holz, Kunststoffe oder Luft. Gute Entropieleiter benutzt man, um Entropie zu übertragen, schlechte, um sie einzudämmen.

Die Entropie lässt sich leicht *erzeugen*, wenn die dafür notwendige Energie verfügbar ist. So entsteht sie z.B. in großen Mengen in der Heizwicklung einer Herdplatte, in der Flamme eines Ölbrenners, auf den reibenden Oberflächen einer Scheibenbremse, in den Muskeln eines Läufers, im Gehirn eines denkenden Menschen, ja praktisch überall, wo sich etwas in der Natur verändert.

Die bemerkenswerteste Eigenschaft der Entropie ist jedoch, dass sie zwar praktisch bei allen Vorgängen in kleinerer oder größerer Menge entsteht, dass man aber keine Mittel kennt, eine einmal entstandene Entropiemenge wieder zu zerstören. Der gesamte Vorrat an Entropie kann also nur zunehmen, *niemals abnehmen!* Wenn bei einem Vorgang Entropie entstanden ist, dann kann er folglich nicht ohne weiteres umgekehrt werden, also wie in einem zurückgespulten Film rückwärts laufen. Der Vorgang ist unumkehrbar oder *irreversibel*, wie man sagt. Das heißt jedoch nicht, dass sich der Ausgangszustand des betreffenden Körpers nicht wieder einstellen lässt – auch nicht auf Umwegen-, sondern nur, dass die entstandene Entropie irgendwohin abgeführt werden muss. Ist keine solche Deponie verfügbar, dann ist der Ausgangszustand in der Tat unerreichbar. Die Aussage, dass sich die Entropie nur vermehren, aber niemals vermindern lässt, ist der Inhalt des sogenannten *2. Hauptsatzes der Thermodynamik*, mit dem wir uns in Abschnitt 2.4 noch ausführlicher auseinandersetzen werden.

2.3 Molekularkinetische Deutung der Entropie

Was ist das nun für ein Etwas, welches in der Materie strömt und diese, wenn es in größerer Menge darin enthalten ist, beim Berühren mit der Hand warm oder heiß erscheinen lässt? Seit mehr als zwei Jahrhunderten bemüht man sich, die Wärmeerscheinungen auf Bewegungen der Atome zurückzuführen und darauf aufbauend zu verstehen. Je wärmer ein Körper ist, desto

heftiger und regelloser schwingen, kreiseln, wirbeln die Atome – so die Vorstellung –, desto größer ist die Unruhe und desto schlimmer die *atomare Unordnung*.

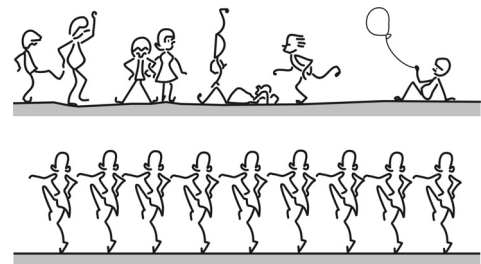
Die Größe Entropie ist aus atomistischer Sicht ein Maß für

- die *Menge* der atomaren Unordnung in einem Körper,
- und zwar hinsichtlich *Art, Lage und Bewegung* der Atome, genauer gesagt, hinsichtlich jedweden Merkmals, durch das sich Atomgesamtheiten voneinander unterscheiden können.

Hier stellen sich nun zwei Fragen:

- Was bedeutet Unordnung hinsichtlich *Art, Lage und Bewegung*?
- Was hat man sich unter Menge von Unordnung vorzustellen?

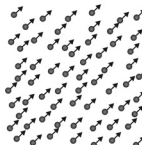
Zur Verdeutlichung der ersten Fragestellung denke man an eine Spielwiese im Stadtpark an einem heiteren Sonntag im Sommer: Tobende Kinder, Fußballspieler, Joggerinnen, aber auch Menschen, die sich ausruhen oder gar schlafen, mithin ein wildes Gewimmel rennender, sitzender, liegender Leute ohne Ordnung in ihrer Verteilung oder ihren Bewegungen. Das Gegenstück hierzu ist eine Tanzgruppe einer Revue – oder eine Kolonne Soldaten im Gleichschritt. Hier sind Stellung, Bewegung und Kostümierung im ganzen Verband wohlgeordnet. Die Unordnung wächst, wenn die Bewegung regellos wird, sie wächst aber auch, wenn die Ausrichtung nach Reih' und Glied verloren geht oder die Art der Personen uneinheitlich wird. Alle drei, Regellosigkeit von Art, Stellung und Bewegung der Individuen, bestimmen die gesamte Unordnung.



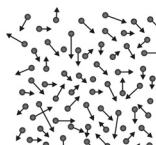
Teilchenverband in jeder Hinsicht wohlgeordnet:



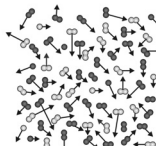
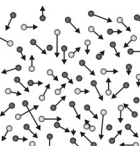
Lagen zunehmend gestört:



Bewegung zunehmend ungeordnet:



Teilchen zunehmend verschieden (Art, Ausrichtung, Anregung...):



Gleiches gilt für die Welt der Atome. Nicht nur die Unordnung in der Art und Verteilung der Atome, sondern auch die in ihrer Bewegung, die sich in einer mehr oder minder starken *Unruhe* äußert, liefert einen wichtigen Beitrag zur Entropie. So sind die Atome im Gas vergleichbar mit einer Schulklasse auf dem Schulhof. Die Bewegung ist völlig frei und regellos und die Unruhe damit groß. Die Atome im Kristall kann man hingegen mit einer Schulklasse im Reisebus vergleichen. Die Bewegung ist mehr an feste Plätze gebunden und die Unruhe damit klein.

Um eine Vorstellung zu gewinnen, was mit *Menge* an Unordnung gemeint ist, denke man sich eine häusliche Büchersammlung von vielleicht hundert Bänden, die ein Besucher durchstöbert und dabei völlig durcheinander gebracht hat. Das Ausmaß der Unordnung scheint groß,

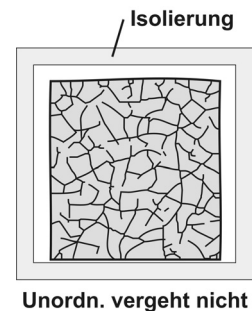
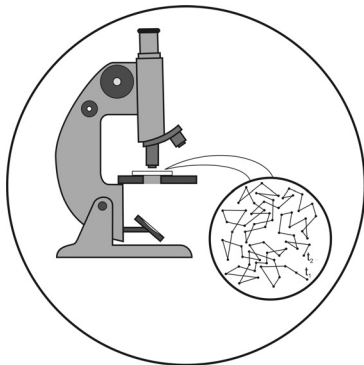
doch in wenigen Stunden ist der alte Zustand wiederhergestellt; d. h. trotz hoher Unordnungs-dichte ist die Menge der Unordnung klein. Vergleichen wir damit den Zustand einer großen Universitätsbibliothek in dem Falle, dass nur jeder hundertste Band falsch eingeordnet ist.

Auf den ersten Blick wäre von einer Unordnung kaum etwas zu sehen, und doch wäre das Ausmaß der Unordnung, gemessen etwa an der Mühe, die verstellten Bücher an ihre Plätze zurückzuschaffen, unvergleichlich größer. Die Dichte der Unordnung ist zwar gering, ihre gesamte Menge aber sehr groß.

2.4 Entropieerhaltung und -erzeugung

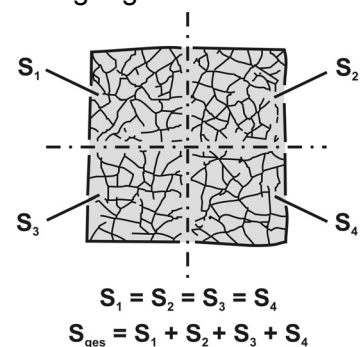
Die atomare Unordnung in einem warmen Gegenstand und damit die Entropie hat nun bemerkenswerte und wohlbestimmte Eigenschaften, von denen wir schon einige erwähnt haben und mit denen wir uns im folgenden ausführlicher befassen wollen.

- In einem wärmeisolierten Körper bleibt die atomare Unordnung und Unruhe unvermindert und zeitlich unbegrenzt erhalten; jeder Gegenstand *enthält* also Entropie, deren Menge S nicht abnehmen kann, wenn er wärmedicht (\equiv adiabatisch) umhüllt ist, da die Entropie wärmedichte Wände nicht durchdringen kann. Sie äußert sich direkt sichtbar in der BROWNSchen Molekularbewegung, einer zittrigen, regellosen Wanderung winzigster, in einer Flüssigkeit aufgeschwemmter (z.B. Fetttropfchen in Milch) oder in einem Gas aufgewirbelter Teilchen (z.B. Rauchteilchen in Luft). Man kann dieser Bewegung beliebig lange unter dem Mikroskop zusehen, ohne dass sie irgendwie nachlässt.



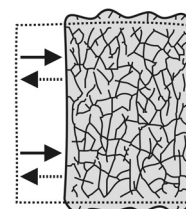
Versuch: BROWNSche Molekularbewegung

- Ein Gegenstand enthält je nach seinem Zustand mehr oder weniger Entropie. Nach Art und Zustand gleiche Gegenstände enthalten gleiche Entropiemengen. Die Entropie eines zusammengesetzten Gegenstandes ist die Summe der Entropien seiner Teile, was unmittelbar aus dem mengenartigen Charakter der Größe folgt. Zusammenfassend können wir auch sagen: Die Entropie ist eine *mengenartige* (oder auch *extensive*) *Zustandsgröße*.



- Wenn wir ein isoliertes Stück Materie vorsichtig verdichten, z.B. einen Eisenklotz mit Hilfe einer hydraulischen Presse, dann nimmt die Unruhe im Innern nahezu immer zu, die Teilchenbewegung wird schneller; makroskopisch gesehen wird die Materie wärmer. Das ist leicht zu verstehen: Ein Atom, das auf ein ihm entgegenkommendes Teilchen stößt, prallt – wie ein Tennisball vom Schläger getroffen – beschleunigt zurück. Während des Verdichtens spielt sich dieser Vorgang an unzähligen Stellen im Innern gleichzeitig ab, so dass die Unruhe überall gleichmäßig wächst. Entlasten wir das Stück Materie danach allmählich, dann beruhigen sich die Atome wieder, die Materie kühlt also ab und es stellt sich der ursprüngliche Zustand wieder ein. Auch dies ist verständlich, da der Stoß auf ein zurückweichendes Teilchen den Rückprall mindert. So oft man auch Verdichtung und nachfolgende Entspannung wiederholt, immer findet man am Ende die anfängliche Unru-

Geschw. der Atome größer, aber Spielraum kleiner!

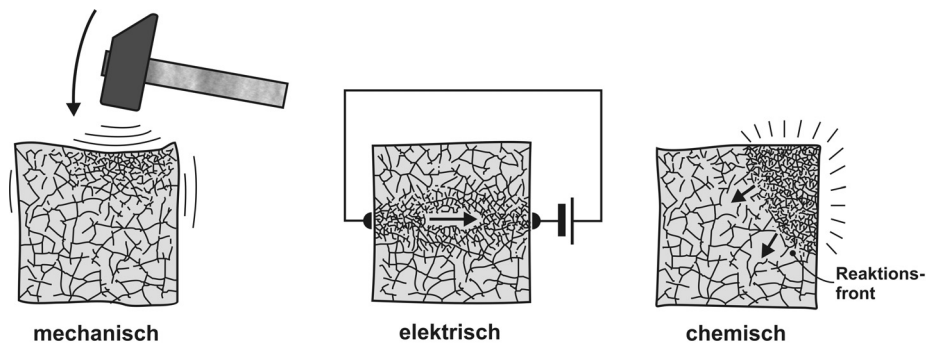


Unordn.-Menge konstant

he wieder.

Die atomare Unordnung bleibt bei Vorgängen dieser Art erhalten. Im verdichteten Zustand ist zwar die Unruhe stärker und die Bewegung folglich ungeordneter. Zugleich ist aber der Bewegungsspielraum der Atome eingeengt, so dass sie hinsichtlich ihrer Lage erzwungenermaßen besser geordnet sind als vorher. Daher ist es einleuchtend, wenn wir unterstellen, dass der Umfang der atomaren Unordnung beim vorsichtigen Zusammendrücken oder auch Dehnen nicht zu- und dann wieder abnimmt, sondern konstant bleibt. Kurz gesagt: Die Entropie bleibt bei umkehrbaren oder *reversiblen* Vorgängen erhalten.

- Die Unordnung wächst jedoch in einem isolierten Körper, wenn man das atomare Gefüge nachhaltig stört. Das kann grob mechanisch geschehen durch den Schlag mit einem Hammer oder etwas sanfter, in dem man zwei Gegenstände gegeneinander reibt. Wenn der Gegenstand elektrisch leitend ist, kann man auch einen Ladungsstrom hindurchschicken, d. h. Elektronen, die man durch Anlegen einer Spannung beschleunigt hat, auf die Atome prallen lassen. Weitere Mittel sind der Stoß schneller Teilchen, die bei vielen chemischen oder kernchemischen Umsetzungen gebildet werden, die Bestrahlung mit Licht, die Behandlung mit Ultraschall und vieles andere mehr.



Die Entropie verteilt sich dabei mehr oder weniger schnell vom Ort der Entstehung über den ganzen Körper. Alle diese entropieerzeugenden Vorgänge sind in einem isolierten System unumkehrbar oder *irreversibel*. Wären sie es nicht, so müsste die entstandene Entropie wieder zerstört werden, was unseren Voraussetzungen widerspricht. Generell ist bei allen freiwillig ablaufenden (spontanen) Vorgängen wie z.B. dem Verbrennen einer Kerze oder der Entropieverteilung in einem Körper Umkehrbarkeit kaum zu erwarten, denn sonst wäre nicht einzusehen, warum sie nicht ebenso freiwillig die entgegengesetzte Richtung einschlagen. Man hat jedoch noch nie beobachtet, dass zu einer brennenden Kerze die an die Umgebung abgegebene Entropie und die Abgase zurückströmen und der Kerzenstumpf wieder länger wird oder dass sich Entropie freiwillig an einem Ort zusammenballt. Irreversibilität bedeutet jedoch nicht, dass der Ausgangszustand nach spontanen Vorgängen niemals wieder hergestellt werden könnte. So ist z.B. die spontane Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser durch Elektrolyse umkehrbar. Dabei muss jedoch elektrische Arbeit aufgewandt werden. Das ist in einem isolierten System unmöglich.

Wir wollen zusammenfassen: In einem isolierten System sind

- Vorgänge, die Entropie zerstören, unmöglich,
- Vorgänge, die Entropie erzeugen, unumkehrbar (irreversibel),
- Vorgänge, die Entropie erhalten, umkehrbar (reversibel).

Dies ist, wie erwähnt, der Inhalt des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik. Abkürzend können wir schreiben:

$$\Delta S \geq 0$$

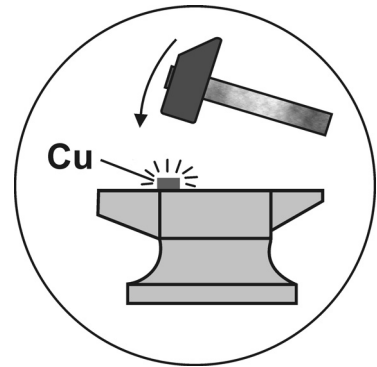
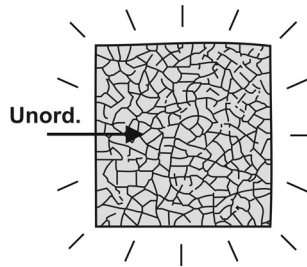
irrev.
rev.

in einem isolierten System.

2.5 Wirkungen wachsender Entropie

Wenn man die Entropie und damit die atomare Unordnung im Innern eines Materiestückes laufend erhöht, dann macht sich dies bald in bestimmten äußeren Wirkungen bemerkbar.

- Als Hauptwirkung wird das Materiestück *wärmer*. Ein Kupferklotz von einigen cm^3 Größe wird nach 15 bis 20 kräftigen Schlägen mit einem schweren Hammer auf einem Amboss so heiß, dass es zischt, wenn man den Klotz in Wasser taucht.



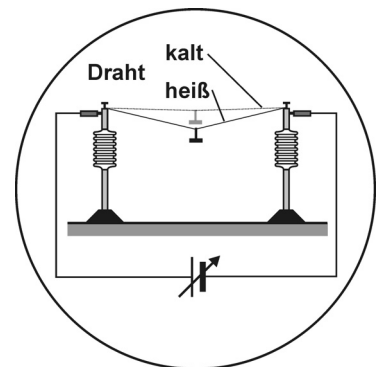
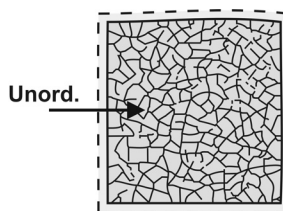
Versuch: Kupferstück durch Schmieden erhitzen

Man kann auch formulieren: Von sonst gleichen Gegenständen ist der entropiereichste der wärmste, ein entropieleerer absolut kalt.

Die Entropie wandert dabei, wie erwähnt, freiwillig stets von wärmeren zu kälteren Orten. Denn wenn schnell bewegte Atome auf langsamere prallen, dann werden sie selbst verzögert, während sie ihre Stoßpartner beschleunigen. Die Unruhe und damit die gesamte Unordnung an den wärmeren Stellen des Körpers klingt folglich allmählich ab, während sie an den kälteren stetig zunimmt. In einem homogenen Körper läuft der Vorgang solange ab, bis die Unruhe überall den gleichen Pegel erreicht hat, der Körper mithin überall gleich warm ist. Man spricht dann auch von *thermischem Gleichgewicht*.

Ein Entropiezuwachs kann auch zahlreiche Nebeneffekte verursachen: Änderung des Volumens, der Gestalt, des Aggregatzustandes, der Magnetisierung usw. Schauen wir uns an, wie sich die fortlaufende Zunahme der Entropie auf einen Stoff in der Regel auswirkt:

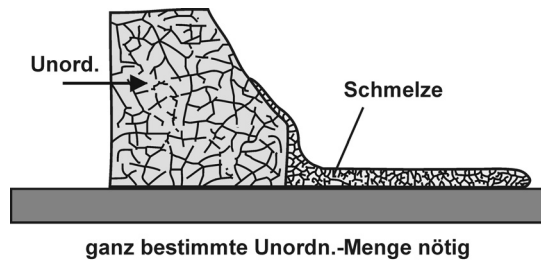
- Die Materie *dehnt* sich immer weiter aus. Diese Eigenschaft scheint uns verständlich, da bewegte Atome umso mehr Platz beanspruchen, je stärker und regelloser ihre Bewegung ist. Man nennt diesen Vorgang *thermische Ausdehnung*. So dehnt sich z. B. ein mit einem Gewicht gespannter Draht bei Stromfluss merklich aus, was durch die Absenkung des Gewichtes leicht beobachtet werden kann. Wird der Strom wieder abgeschaltet, so entweicht die Entropie aus dem Draht in die Luft und der Draht spannt sich wieder.



Versuch: Ausdehnung eines stromdurchflossenen Drahtes

Ein Stoff, der sich bei Entropiezufuhr ausdehnt, wird umgekehrt beim Verdichten wärmer, wie wir im vorigen Abschnitt besprochen haben. Eiswasser ist eine der wenigen Ausnah-

men, bei denen das Volumen mit wachsender Entropie abnimmt. Es wird daher noch kälter ($< 0\text{ }^{\circ}\text{C}$), wenn man es presst.



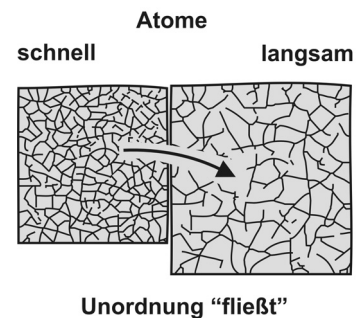
- Das Materiestück *schmilzt*, *verdampft* oder *zersetzt* sich schließlich. Das trifft ein, wenn die Unordnung und damit die Bewegung einen Grad erreicht hat, bei dem die Atome nicht mehr durch die Bindungskräfte in einem Gitter oder Teilchenverband zusammengehalten werden können, sondern aus diesem auszubrechen beginnen. Eine auf

diese Weise entstehende Schmelze aus zwar noch zusammenhaltenden, aber gegeneinander leicht verschiebbaren Atomen oder Atomgruppen ist weit ungeordneter als der Kristallverband vorher, in dem die Atome weitgehend an feste Plätze gebunden waren, d. h., die Schmelze ist entropiereicher als der gleich warme Feststoff. Solange noch Feststoff vorhanden ist, sammelt sich die hinzukommende Entropie in der entstehenden Flüssigkeit, so dass der schmelzende Stoff nicht wärmer wird. In diesem Fall wird also die Hauptwirkung der Entropie nicht spürbar. Wechselt eine Stoffprobe an ihrem Schmelzpunkt vollständig vom festen in den flüssigen Zustand über, dann nimmt die Entropie im Innern um einen ganz bestimmten Betrag zu. Diese Eigenschaft können wir, wie wir sehen werden, ausnutzen, um einen Entropiebetrag als Maßeinheit für Entropiemengen festzulegen.

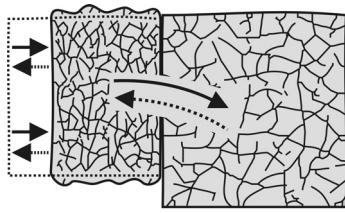
Ganz analog nimmt am Siedepunkt der gebildete Dampf die zusätzliche Entropie auf, was verhindert, dass die siedende Flüssigkeit heißer wird.

2.6 Entropieübertragung

Die atomare Unordnung kann auch von einem Gegenstand auf einen anderen übertragen werden. Berühren sich zwei Körper mit unterschiedlich heftiger Atombewegung, dann nimmt die Unruhe in dem einen Körper durch Verzögerung der Atome ab, im anderen durch ihre Beschleunigung zu. Die Unordnung fließt gleichsam von dem einen Körper in den anderen. Auch dieser Vorgang läuft solange ab, bis die Unruhe überall den gleichen Pegel erreicht hat, d.h. thermisches Gleichgewicht erreicht ist. Zusammenfassend kann man sagen: Zwischen zwei sonst gleichen, sich berührenden Gegenständen fließt Entropie stets vom entropiereicheren, wärmeren zum entropieärmeren, kälteren.



In absolut kalter Umgebung entweicht alle bewegliche Entropie, d.h. jegliche Bewegung der Atome kommt zum Stillstand. Dies ist der Inhalt des 3. Hauptsatzes der Thermodynamik. Die in Gitterfehlern gefangene Entropie ist jedoch nahezu unbeweglich. Sie kann daher weder entweichen noch merklich zur Warmheit eines Gegenstandes beitragen. Wer es versäumt, ein Gebäude oder einen Park, der nachts abgeschlossen wird, rechtzeitig zu verlassen, läuft Gefahr, eingesperrt zu werden. So kann die in den Gitterfehlern steckende Entropie auch nur entweichen, solange die Atombewegung noch stark genug ist, dass sich die Atome umlagern können. Beruhigt sich die Atombewegung in einer kalten Umgebung hingegen zu rasch, dann bleibt den Atomen keine Zeit, sich zu einem geordneten Gitterverband umzulagern, zu *kristallisieren*, wie man sagt, und der Gegenstand erstarrt in einem mehr oder weniger amorphen Zustand. Diese unbewegliche, auch in absolut kalter Umgebung nicht abgegebene Entropie heißt „Nullpunksentropie“. Die Entropie jedes reinen (strenggenommen auch isotoopenreinen) ideal kristallisierten Stoffes nimmt jedoch am absoluten Nullpunkt den Wert Null an.

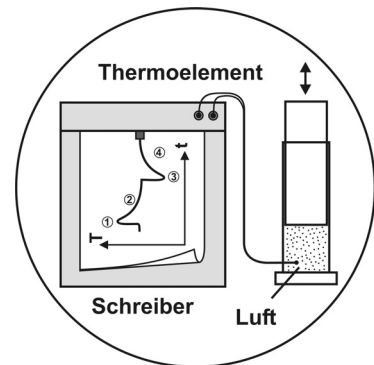


Unordnung austauschbar

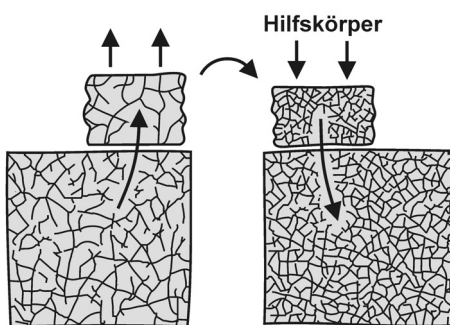
Doch kehren wir zur Entropieübertragung zurück: Selbst, wenn die Atombewegung in der oben beschriebenen Weise überall ausgeglichen ist, kann man erreichen, dass Unordnung von einem Gegenstand in einen anderen übertritt. Dazu braucht man nur einen der Körper zusammendrücken, um dort die Unruhe der Atome zu erhöhen, und der gewünschte Fließvorgang setzt ein. Je weiter man den Körper zusammenpresst, desto mehr Unordnung „fließt aus“ (ganz so, als ob man Wasser aus einem Schwamm ausdrückt). Entspannt man den Körper allmählich wieder, dann beruhigen sich die Atome mehr und mehr und die Unordnung beginnt wieder langsam zurückzufließen (der „Entropieschwamm“ „saugt sich voll“). Diese Vorgänge beim elastischen Verdichten und Dehnen lassen sich besonders gut bei leicht zusammendrückbaren Stoffen wie Gasen beobachten. Verdichtet man Luft in einem Plexiglaszylinder mit eingebautem Thermoelement mittels eines Kolbens, so werden die Atome beschleunigt und das Gas somit wärmer. Wartet man etwas, dann kühlt das Gas langsam wieder auf den Ausgangswert ab, da das Gas gegen die Zylinderwände nicht isoliert ist. Die Expansion des Kolbens führt zu einer weiteren Abkühlung. Beim anschließenden Warten fließt jedoch wieder Unordnung zu und das Gas wärmt sich auf. Je langsamer man dabei vorgeht, desto mehr verschwindet der Unterschied zwischen Hin- und Rückweg.

Versuch: Verdichten und Entspannen von Luft

- Verdichten: Atome beschleunigt \Rightarrow Gas überwärmt (1),
 Warten: Unordnung fließt ab \Rightarrow Gas kühlt ab (2),
 Entspannen: Atome verzögert \Rightarrow Gas unterkühlt (3),
 Warten: Unordnung fließt zu \Rightarrow Gas wärmt auf (4).



Freiwillig fließt die Unordnung stets von einem Gegenstand mit höherem Unruhepegel zu einem solchen mit geringerem, wie wir gesehen haben. Aber man kann sie auch unschwer in umgekehrter Richtung befördern.

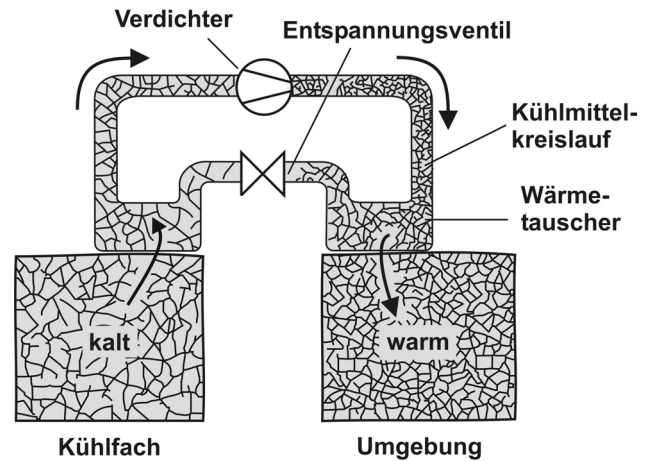


Unordnung verhält sich wie beförderbare Menge

Dazu verwendet man am besten einen *Hilfskörper*, eine Art „Entropieschwamm“, der sich leicht zusammendrücken und wieder entspannen lässt, zum Beispiel ein Gas in einer dehnbaren Hülle. Wenn man einen solchen Hilfskörper, der im Kontakt mit einem Gegenstand steht, ausdehnt, nimmt er Unordnung aus diesem auf. Die aufgenommene Unordnung kann man nun auf einen beliebigen anderen Gegenstand übertragen, indem man den Hilfskörper zusammendrückt, nachdem man ihn in Berührung mit diesem Gegenstand gebracht hat. Wenn man den Vorgang wiederholt, lassen sich beliebige Entropiemengen übertragen.

Jeder Kühlschrank pumpt nach diesem Prinzip Entropie aus dem Kühlfach in die warme Zimmerluft. Das niedrigsiedende Kühlmittel zirkuliert dabei in einem geschlossenen Kreislauf. Der Entropieübergang erfolgt durch eine Rohrschlange aus einem gut leitendem Material wie Kupfer oder Aluminium, die sich im Innern des Kühlschranks befindet (Wärmetauscher). Bei älteren Modellen ist diese Rohrschlange noch gut zu sehen, bei modernen ist sie in die Wand des Gefrierfachs eingelassen. Die Flüssigkeit verdampft und nimmt dabei Entropie auf. Der Verdichter saugt das gasförmige Kühlmittel an und presst es zusammen. Die Entropie

wird über eine zweite Rohrschlange, die einen großen Teil der Rückseite des Kühlschranks einnimmt, an die Luft abgegeben (Dies kann man leicht daran feststellen, dass diese Rohrschlange warm ist, so lange der Kühlschrank läuft.). Das Kühlmittel kondensiert, wird also wieder flüssig. Über das Expansionsventil wird die Flüssigkeit schließlich auf den Ursprungsdruck entspannt. Der Kreislauf ist geschlossen.

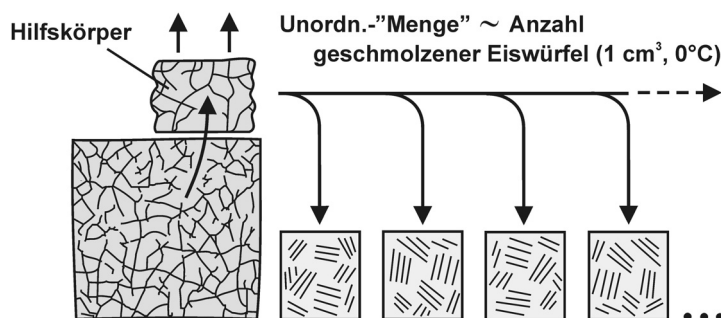


Mit einigem Geschick und der nötigen Behutsamkeit während des Verdichtens und Entspannens, d.h. bei (nahezu) reversibler Prozessführung, lässt sich erreichen, dass die Unordnung bei der Übertragung nicht nennenswert vermehrt wird, so dass sie auf diese Weise wie eine Art Substanz von einem Körper in einen anderen umgefüllt werden kann. Man könnte etwa die Unordnung aus einem Stück Kreide herausholen und auf Eiswürfel übertragen. Dabei würde sich die Kreide abkühlen, während die Eiswürfel zu schmelzen anfangen.

Zusammenfassend können wir festhalten: Der Entropieinhalt S eines Körpers kann grundsätzlich auf zwei Weisen zunehmen, nämlich durch die im Innern erzeugte Entropie $S_{e(\text{zeugt})}$ (vgl. Abschnitt 2.4) und die von außen zugeführte Entropie $S_{z(\text{ugeführt})}$, wie in diesem Abschnitt beschrieben:

$$\Delta S = S_e + S_z.$$

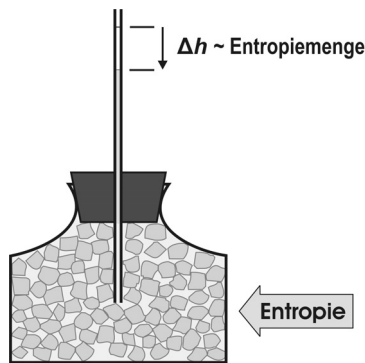
2.7 Messung der Entropie



Die Übertragbarkeit der atomaren Unordnung eröffnet eine gedanklich einfache Möglichkeit, die Menge, die davon in einem Körper enthalten ist, direkt zu messen. Eine Größe zu *messen*, heißt ja festzustellen, wie viel mal größer sie ist als eine vorgegebene Einheit. Als Einheit können wir irgendeine Unordnungsmenge wählen, z.B. diejenige, die nötig ist,

um eine bestimmte Wassermasse um $1\text{ }^\circ\text{C}$ zu erwärmen (z.B. $14,5 \rightarrow 15,5\text{ }^\circ\text{C}$), ein vorgegebenes Ethervolumen zu verdampfen oder einen Eiswürfel zu schmelzen. Damit diese Einheit genau bestimmt ist, muss man Maße und Zustände der zu benutzenden Körper genau vorschreiben. Wir hätten z.B. festzulegen, dass der zu schmelzende Eiswürfel 1 cm^3 groß, blasenfrei und nicht unterkühlt sein soll und dass das entstehende Schmelzwasser nicht angewärmt werden darf. Statt 1 cm^3 bietet es sich an, den etwas kleineren Wert $0,893\text{ cm}^3$ zu wählen, weil dies gerade die Unordnungsmenge ergibt, die der international vereinbarten Einheit entspricht. Diese Einheit wird auf eine besondere Weise festgelegt, auf die wir noch zurückkommen. Eine in einem Körper enthaltene Unordnungsmenge nennen wir z Einheiten groß, wenn sich damit z Einheits-Eiswürfel auftauen lassen. Diese Vorgehensweise ist vergleichbar

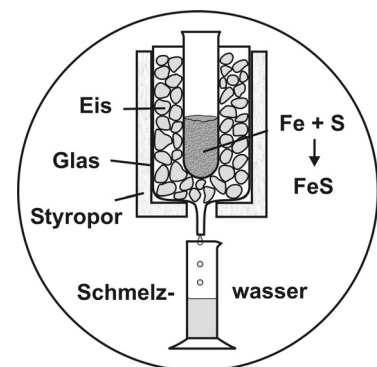
mit dem „Ausscheffeln“ von Getreide (Abschnitt 1.3) oder der Bestimmung einer Wassermenge durch Ausschöpfen mit einem Messgefäß.



Statt Eiswürfel zu zählen, ist es einfacher, die beim Schmelzen des Eises entstandene Wassermenge als Maß zu verwenden. Dies lässt sich zum Bau eines einfachen „Entropiemessgerätes“ nutzen. Das Schmelzwasser nimmt nämlich ein geringeres Volumen ein als das Eis. Dieser Volumenschwund wird zur Anzeige eingesetzt. So kann bei einer Flasche mit aufgesetzter Kapillare, die mit einem Eis-Wasser-Gemisch gefüllt ist (Eis-Wasser-Flasche), die Volumenänderung unmittelbar an Hand der Absenkung des Wasserspiegels verfolgt werden. Dieses Prinzip nutzt auch das „BUNSENSche Eiskalorimeter“. Wenn dafür gesorgt wird, dass während der Messung keine Entropie entweicht, hinzukommt oder erzeugt wird, dann ist der Höhenunterschied im Steigrohr der Entropieänderung des Probekörpers proportional und die Ableseskala kann direkt in der Entropieeinheit kalibriert werden. Den ungewollten Austausch von Entropie kann man dabei durch eine gute Isolation verhindern, die ungewollte Erzeugung, indem man auf Umkehrbarkeit achtet. Alternativ kann man auch das Volumen der entstandenen Wassermenge messen, indem man sie in einen Messzylinder abfüllt.

Entsprechend kann die bei der chemischen Reaktion von Eisen mit Schwefel zu Eisensulfid erzeugte Entropie mit Hilfe eines Eiskalorimeters gemessen werden. Dabei entsprechen 0,82 mL Schmelzwasser der Entropieeinheit.

Versuch: Messung der während einer Umsetzung abgegebenen Entropie mittels eines „Eiskalorimeters“



Bemerkenswert dabei ist, dass wir zwar das ganze Verfahren an Hand atomistischer Vorstellungen entwickelt haben, die auszuführenden Handlungen selbst aber vom Atomismus gar keinen Gebrauch machen. Tatsächlich werden nur makroskopische Körper bewegt – in Kontakt gebracht und getrennt, verdichtet und entspannt und am Ende werden Eiswürfel gezählt, alles Handhabungen, die man sinnvoll auch ausführen kann, wenn man von Atomen nichts weiß. Für ein gezieltes Vorgehen genügt die eingangs erwähnte Vorstellung (Abschnitt 2.2), dass alle Dinge ein bewegliches, erzeugbares, aber unzerstörbares Etwas enthalten, das einen Gegenstand in der Regel umso wärmer erscheinen lässt, je mehr er davon enthält. Was man sich sonst dabei denkt und wie man dieses Etwas nennt, ist für dessen Messung und Handhabung ohne großen Belang. Auf einen Vorschlag von RUDOLF CLAUSIUS hin war dieses Etwas *Entropie* genannt und die Größe mit dem Formelzeichen S bezeichnet worden.

2.8 Temperatur

Temperatur und Entropie hängen eng zusammen. Während die Entropie ein Maß für die Menge der in einem Körper vorhandenen atomaren Unordnung darstellt, beschreibt die Temperatur die *Stärke* der atomaren Unruhe, also die Heftigkeit der regellosen *Atombewegung*. Die Temperatur stellt so etwas wie einen Unruhepegel dar, der niedrig ist, wenn die Atome und Moleküle sanft schwingen und rotieren, und höher, wenn die Atombewegung hektisch und turbulent wird. Die Temperatur in einem Körper ist somit vergleichbar mit der Windstär-

ke in der Atmosphäre, wobei bei niedrigen Werten lediglich die Blätter wippen, während bei höheren bereits die Äste schwanken. Wie bei hohen Windstärken ganze Bäume brechen, werden bei hohen Temperaturen die Atome aus den Bindungen gerissen.

Doch wie können wir die Temperatur nun definieren? Dazu wollen wir von folgender Überlegung ausgehen: Je mehr Unordnung man in einem Körper schafft, d.h. je größer die Entropie ist, desto höher ist im allgemeinen auch die Temperatur. Um z.B. Entropie zu erzeugen, also die Unordnung in einem Körper um den Betrag ΔS_e zu vermehren, ist eine gewisse Arbeit W zu verrichten. Das ist verständlich, wenn man bedenkt, dass man dazu z.B. Gasteilchen beschleunigen, Teilchenschwingungen anstoßen, Rotationen verstärken oder Bindungen zwischen Atomen aufbrechen muss. Die verbrauchte Energie ist um so größer, je mehr Atome zu bewegen, je mehr Bindungen zu zerreißen sind, d.h.,

$$W \sim \Delta S_e.$$

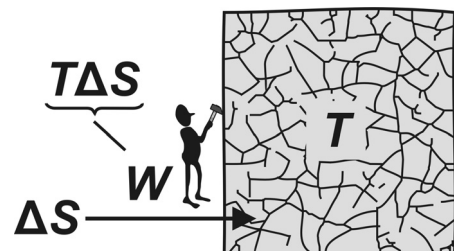
Man muss aber auch um so mehr Energie aufwenden, je heißer der Körper bereits ist. Es soll versucht werden, das an einem Beispiel einsichtig zu machen. Denken wir uns einen Körper, der aus verschiedenen, teils locker, teils fest gebundenen Teilchen besteht. Man kann nun die atomare Unordnung vermehren, indem man die Teilchen zerstückelt und die Bruchstücke zerstreut. Wenn der Körper kalt und damit der Unruhepegel niedrig ist, die Teilchen sich also nur langsam bewegen, dann brechen bei irgendwelchen Zusammenstößen nur die schwächsten Bindungen, zu deren Spaltung nur wenig Arbeit nötig ist. Unter diesen Umständen kann man die Unordnung mit wenig Aufwand vergrößern, indem man durch eine gewisse Steigerung der Unruhe weitere schwache Bindungen zerreißt. Herrscht bereits eine starke Unruhe, dann sind alle schwachen Bindungen längst gebrochen. Will man jetzt die Unordnung weiter vergrößern, dann müssen nun die noch vorhandenen festen Bindungen getrennt werden, was viel Energie kostet.

Halten wir also fest: Die Vermehrung der Entropie in einem Körper erfordert auch umso mehr Energie, je höher der Unruhepegel ist, d.h. je heißer der Körper uns erscheint. Diesen Tatbestand kann man zu einer allgemeinen Definition der Temperatur ausnutzen, einer Definition, die *unabhängig* von jeder Thermometersubstanz (wie z.B. Quecksilber oder Alkohol) bleibt. Man setzt diese Größe der aufzuwendenden Arbeit proportional und nennt sie die *thermodynamische Temperatur*, bezeichnet mit dem Buchstaben T :

$$W \sim T.$$

Da der Aufwand ja auch wächst, je mehr Entropie man erzeugt, bezieht man die verbrauchte Energie auf die gebildete Entropiemenge. Man definiert:

$$T = \frac{W}{\Delta S_e}.$$



Weil die erzeugte Entropie die Temperatur des Körpers im allgemeinen verändert, dürfen bei Anwendung der Definition nur sehr geringe Mengen Entropie erzeugt werden, um die Störung vernachlässigen zu können. Den genauen Temperaturwert erhält man durch einen Grenzübergang zu verschwindend kleinen Entropiebeiträgen:

$$T = \frac{dW}{dS_e}.$$

Der Energiesatz bürgt übrigens dafür, dass der Aufwand W nicht davon abhängt, mit welchen Mitteln wir die Entropie vermehren, so dass T in jedem Falle einen eindeutigen Wert hat.

Da sowohl Energie als auch Entropie messbare Größen sind, und zwar unabhängig von jeder atomistischen Vorstellung, ist auch die Temperatur T messbar. Wir wollen als Beispiel die Bestimmung der Schmelztemperatur des Eises erörtern. Nehmen wir ein Becherglas mit Eisstücken, in dem ein Tauchsieder steckt. Wenn man den Tauchsieder einschaltet, entsteht in der Heizwicklung durch Elektronenstoß Entropie, die durch den Metallmantel an das Eis abgegeben wird. Das Eis schmilzt und an dem entstandenen Schmelzwasservolumen ist erkennbar, wie viel Entropie dem Eis zugeflossen ist. Die Energie, die zur Erzeugung der Entropie notwendig war, lässt sich aus der Leistungsangabe für den Tauchsieder und der gestoppten Zeit bestimmen. Der Quotient aus gemessenem Energie- und Entropiewert liefert den Wert der Temperatur.

Versuch: Absolutbestimmung der Schmelztemperatur von Eis

Im internationalen Einheitensystem wurde nicht die Entropieeinheit als Basiseinheit gewählt, sondern die Temperatureinheit, die man *Kelvin*, abgekürzt K, nennt. Das geschieht dadurch, dass man der Schmelztemperatur von reinem, luftfreiem Wasser, über dem sich in einem abgeschlossenen Gefäß keine Luft, sondern nur reiner Wasserdampf befindet, einfach einen Wert zuordnet, nämlich

$$T_0 = 273,16 \text{ K.}$$

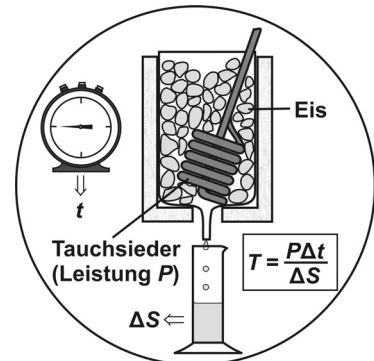
Man bezieht sich auf den sog. Tripelpunkt des Wassers, bei dem alle drei Aggregatzustände koexistieren, da dann der Druck nicht berücksichtigt werden muss (Wenn Wasser sich am Tripelpunkt befindet, liegt der Druck zwangsläufig fest). Der Zahlenwert wurde so krumm gewählt, damit der Temperaturunterschied zwischen normalem Gefrier- und Siedepunkt des Wassers wie in der Celsiusskala möglichst genau 100 Einheiten beträgt. Ein Kelvin ist damit der 273,16te Teil der thermodynamischen Temperatur des Tripelpunktes von Wasser. Der Nullpunkt der Kelvinskala liegt beim absoluten Nullpunkt, der durch die Entropieleere des Körpers gekennzeichnet ist. Will man den Zusammenhang zwischen thermodynamischer Temperatur T und Celsius-Temperatur ϑ herstellen, so ist zu beachten, dass sich der Nullpunkt der Celsius-Skala auf den Gefrierpunkt von Wasser bei Normaldruck bezieht. Dieser liegt gerade 0,01 K unterhalb der Temperatur des Wasser-Tripelpunktes, so dass gilt:

$$\frac{T}{\text{K}} = \frac{\vartheta}{^\circ\text{C}} + 273,15.$$

Durch obige Vereinbarung und unsere Definitionsgleichung für T wird mittelbar auch die Entropieeinheit festgelegt. Da die Einheit der Arbeit Joule (J) heißt, die Temperatureinheit Kelvin, ergibt sich für die Entropieeinheit 1 *Joule/Kelvin* (J/K). Das ist gerade die Entropiemenge, die 0,893 cm³ Eis bei der Temperatur T_0 schmilzt. Wegen der grundlegenden Rolle, die die Entropie in der Thermodynamik spielt, ist jedoch die Verwendung einer eigenen Einheit gerechtfertigt. Nach einem Vorschlag H.L. CALLENDARS (1911) wird sie zu Ehren S. CARNOTS „*Carnot*“, abgekürzt Ct = J/K, genannt. Der französische Ingenieur Nicolas Léonard Sadi CARNOT (1796 – 1832) hat mit seinen Arbeiten über Wärmekraftmaschinen wesentlich zur Entwicklung der Wärmelehre beigetragen.

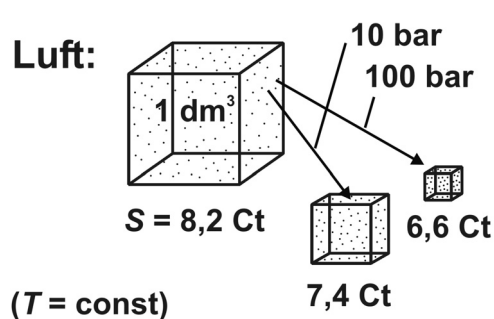
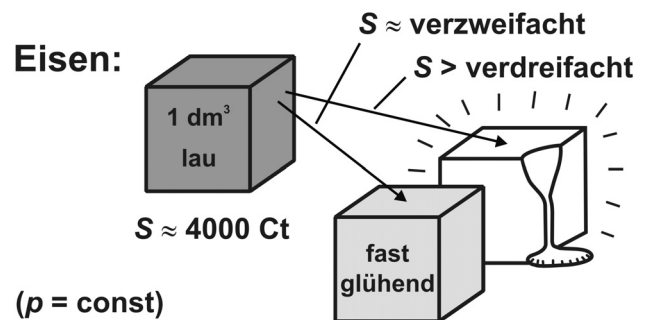
2.9 Anwendungsbeispiele zur Entropie

Um einen Eindruck von den Werten der Entropie zu geben, betrachten wir einige Beispiele:



Ein Stück Tafelkreide enthält etwa 8 Ct an Entropie. Bricht man es in der Mitte auseinander, dann enthält jede Hälfte etwa 4 Ct, da es sich bei der Entropie ja um eine mengenartige Eigenschaft handelt (Beim Zerschneiden entsteht etwas Entropie, aber das ist so wenig, dass wir diese Menge nicht zu beachten brauchen.).

Ein Eisenwürfel von 1 cm^3 enthält ebenfalls rund 4 Ct, obwohl das Stück viel kleiner ist; die *Entropiedichte* im Eisen ist also größer. Wird die Entropiemenge in einem solchen Würfel verdoppelt, z.B. durch Hämmern oder Reiben oder durch Bestrahlen, dann beginnt das Eisen zu glühen. Verdreifacht man schließlich den Entropievorrat, dann fängt das Eisen an zu schmelzen.



In 1 L Zimmerluft sind etwa 8 Ct enthalten, soviel wie in einem Stück Kreide. Dass es so wenig ist, trotz des über 100 mal größeren Volumens, liegt daran, dass die Luftprobe viel weniger Atome enthält als das Kreidestück mit seiner dichten Atompackung. Drückt man die Luft auf 1/10 des Volumens zusammen, dann wird sie glühend heiß. Dieser Effekt wird in Dieselmotoren ausgenutzt, um das Treibstoff-Luft-Gemisch zu zünden. Die Kompression muss schnell erfolgen, weil die Entropie aus dem erhitzten Gas sofort in die kalten Zylinderwände abfließt und sich das Gas so rasch wieder abkühlt. 1 L Gas verliert dabei knapp eine Entropieeinheit. Wenn man das Gas auf 1/100 des Ausgangsvolumens verdichtet, kann man auf die gleiche Weise eine weitere Entropieeinheit herausdrücken.

Chemiker pflegen Entropien auf die jeweilige Stoffmenge zu beziehen, also anzugeben, wie viel Entropie auf 1 mol des betrachteten Stoffes entfällt. Diese Größe nennt sich *molare Entropie*:

$$S_m \equiv \frac{S}{n} \quad \text{molare Entropie für reine Stoffe.}$$

S und n bezeichnen Entropie und Menge der betrachteten Stoffprobe. Anstelle des Index m können auch Name oder Formel eines Stoffes stehen, also z.B. $S_{\text{Fe}} = 27,2 \text{ Ct} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Die molare Entropie hängt aber noch von der Temperatur und auch vom Druck ab. Will man die Werte tabellieren, ist daher eine Zusatzvereinbarung erforderlich. Im allgemeinen bezieht man sich auf die chemischen *Normbedingungen*, d.h. 298 K und 101 kPa (das entspricht der Raumtemperatur von 25 °C und normalem Luftdruck). Zur Kennzeichnung fügen wir das Symbol $^\ominus$ an, also z.B.

$$S_{\text{Fe}}^\ominus = 27,2 \text{ Ct} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{bei 298 K und 101 kPa.}$$

Die folgende kurze Zusammenstellung zeigt einige Werte für reine Stoffe (unter Normbedingungen: 298 K und 101 kPa):

Stoff	S_{Fe}^{\ominus} Ct/mol
Diamant	2,4
Eisen	27,2
Blei	64,9
Wasser, fest	44,8
Wasser, flüssig	69,9
Wasserdampf	188,7

Zusätzlich hängt die molare Entropie vom Aggregatzustand des Stoffes ab, wie am Beispiel des Wassers leicht zu ersehen ist. Als Index müsste man daher $\text{H}_2\text{O}|l$ für flüssiges Wasser schreiben. Um die Ausdrücke nicht mit Indizes zu überladen, vereinbaren wir, dass bei fehlenden Angaben immer der normalste Fall gemeint ist. Das Zeichen H_2O steht also in der Regel für die Flüssigkeit und nicht für Wasserdampf oder Wassereis.

Als Faustregel kann man sich merken, dass bei gleichem Druck, gleicher Temperatur und Atomzahl die Entropie eines Körpers um so größer ist, je *schwerer* die Atome und je *schwächer* die Bindungskräfte sind.

Diamant, der aus lauter recht leichten und sehr fest in vier Richtungen verketteten Atomen besteht, hat, bezogen auf die Stoffmenge, eine ungewöhnlich niedrige Entropie, während das weiche Blei mit seinen schweren, locker sitzenden Atomen recht entropiereich ist. Eisen, das in seinen Eigenschaften dazwischen liegt, hat auch eine mittelgroße molare Entropie. Wie die Entropie beim Übergang vom festen zum flüssigen und noch stärker beim Übergang vom flüssigen zum gasigen Zustand zunimmt, sehen wir in der Tabelle am Beispiel des Wassers.

2.10 Temperatur als „thermische Spannung“

Das atomistische Bild der Entropie wurde in diesem Kapitel nur recht knapp und qualitativ entwickelt, was jedoch für ein erstes Kennen lernen ausreicht. Eine strenge Fassung des Entropiebegriffes auf dieser Grundlage wäre jedoch zeitraubend. Uns sollte der Rückgriff auf die Atomvorstellung ja nur als Orientierungshilfe dienen. Phänomenologisch bzw. makroskopisch sind alle beschriebenen Handlungen, die auszuführen sind, um die Größen zu berechnen, wohlbestimmt. Hier stellt sich nun die Frage, ob diese Handlungen nicht auch verstanden werden können, ohne dass atomistische Bilder bemüht werden müssen. Das ist, wie bereits in Abschnitt 2.7 angedeutet, in der Tat möglich.

Besonders einfach scheint eine schon im 18. Jahrhundert entwickelte Vorstellung zu sein, bei der die Temperatur als eine Art „Druck“ oder „Spannung“ gedacht wurde, die auf der Entropie lastet. Von Entropie sprach man damals allerdings noch nicht, sondern von einem die Körper erwärmenden Fluidum, das man sich meist konkret als eine Art Stoff dachte. Den Temperatúrausgleich verschieden warmer Körper beschrieb man als Druckausgleich dieses „Wärmestoffes“, indem dieser aus Gebieten hohen „Drucks“ in solche mit niedrigem „Druck“ abwandert. Übernehmen wir diese Vorstellung, dann leuchtet es unmittelbar ein, dass es Arbeit kosten muss, Entropie gegen diesen „Druck“, diese „Spannung“ in einem Körper zu erzeugen oder in diesen zu drücken (vergleichbar mit dem Füllen eines Reifens mit Luft gegen den innen herrschenden Druck p oder dem Aufladen eines Körpers gegen sein elektrisches

Potenzial φ). Je höher dieser „Druck“, d.h. je höher die Temperatur, desto größer ist die aufzuwendende Arbeit. Ebenso muss natürlich die Arbeit wachsen, je größer die erzeugte (S_e) oder zugeführte Entropiemenge (S_z) ist. Man erwartet einen Zusammenhang der folgenden Art:

$$W = T \cdot \Delta S_e \qquad W = T \cdot \Delta S_z.$$

Die beiden Entropiemengen denken wir uns wieder klein,

$$dW = T \cdot dS_e \qquad dW = T \cdot dS_z,$$

damit sich die Temperatur im Körper durch den Entropiezuwachs nicht merklich ändert.

Tatsächlich trifft die erste Gleichung zu, sie ergibt sich unmittelbar aus der Definitionsgleichung der Temperatur, wenn man sie nach W auflöst. Die zweite Gleichung folgt leicht aus der ersten mit Hilfe des Energiesatzes. Dieser Satz besagt ja, dass derselbe Effekt, ganz gleich wie er zustande kommt, stets dieselbe Energie erfordert. Ob man eine bestimmte Entropiemenge in einem Körper erzeugt oder sie ihm zuführt, hat auf den Körper dieselbe Wirkung. Er dehnt sich auf dieselbe Weise aus, schmilzt, verdampft oder zersetzt sich. Folglich muss auch die hierfür aufzuwendende Energie oder Arbeit dieselbe sein.

2.11 Verlustarbeit und Wärmarbeit

Trotz ihrer Ähnlichkeit beschreiben die beiden obigen Gleichungen zwei recht verschiedene Vorgänge. Da sich Entropie zwar vermehren, aber nicht zerstören lässt, kann ein Vorgang, bei dem Entropie entsteht, nur einseitig in einer Richtung ablaufen, niemals in der entgegengesetzten. Er ist, wie bereits erwähnt, *unumkehrbar* oder *irreversibel*. Die Arbeit oder Energie, die man dafür verbraucht hat, lässt sich daher nicht – oder nur auf Umwegen – wiedergewinnen. Man sagt daher, wenn Entropie erzeugt und damit Dinge aufgeheizt werden, dass die dafür notwendige Arbeit *entwertet*, *vergeudet*, *verheizt* wird oder dass sie *verloren* geht. Die „verheizte“ Energie findet sich in der regellosen Molekularbewegung wieder, in winzigsten Portionen statistisch auf die unzähligen schwingenden und rotierenden Atome oder Atomgruppen zerstreut. Im Hinblick auf diesen Sachverhalt spricht man statt von Energieverlust, -vergeudung, -entwertung usw. auch von *Energiezerstreuung* oder *Energiedissipation*. Es sind, wie wir sehen, für denselben Vorgang eine Fülle von Bezeichnungen üblich, je nachdem, welcher Aspekt dabei besonders betont werden soll. Den verheizten und damit nicht mehr ohne weiteres rückgewinnbaren Energiebetrag, der in der ersten der beiden Gleichungen auftritt, wollen wir kurz *verlorene* oder *Verlustarbeit* $W_{v(erloren)}$ nennen. Die bei konstanter Temperatur erzeugte Entropie ergibt sich dann zu:

$$\Delta S_e = W_{v(erloren)} / T$$

Dass zur Entropieerzeugung Arbeit aufgewandt werden muss, heißt jedoch nicht, dass dies besonderer Anstrengungen oder Vorrichtungen bedarf. Im Gegenteil,

- eine gewisse Energiezerstreuung ist bei keinem Vorgang vermeidbar,
- Entropie entsteht dauernd, überall und bereitwilligst.

Man denke nur an die Reibung.

Im Gegensatz hierzu beschreibt die zweite obiger Gleichungen einen Vorgang, der sich grundsätzlich auch umkehren lässt. Mit dem Übergang der Entropiemenge S_z aus einem Körper in einen anderen bei der Temperatur T wird zugleich die Energie $W = T \cdot \Delta S_z$ (bei konstanter Temperatur) mitübertragen. W ist hier die Arbeit, die der eine Körper bei der Entropie-

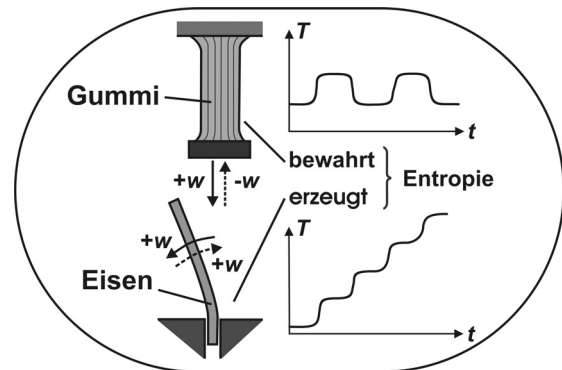
übertragung am anderen verrichtet. Mit der zurückfließenden Entropie kehrt auch die übertragene Energie in den Ausgangskörper zurück, der Prozess ist also *reversibel*. Da der beschriebene Vorgang der üblichen Erwärmung entspricht, liegt der Name nahe: *thermische Arbeit*, *Erwärmungs-* oder kurz *Wärmarbeit*.

$$W (= Q) = T \cdot \Delta S_z$$

Geschichtlich hat sich jedoch seit dem 19. Jahrhundert der Name *Wärme* eingebürgert mit dem Formelzeichen Q , da Entropie- und Energieaustausch stets verknüpft sind und die Wärmewirkungen so der Energie zugeschrieben wurden, während S damals noch unbekannt war. In verschiedenen Physikbüchern wird daneben die kinetische Energie der regellosen Molekularbewegung, die sogenannte thermische Energie E_{therm} , als *Wärme* bezeichnet. Leider ist dieser Name sowohl für Q als auch für E_{therm} Ursache schwer auszuräumender Missverständnisse, indem er dazu verführt, in diesen Größen ein Maß für das zu erblicken, was man sich aufgrund der Alltagserfahrung unter Wärme vorstellt, ein Begriff, der jedoch recht genau durch die Größe S wiedergegeben wird. Trotz mancher Ähnlichkeiten unterscheiden sich die drei Wärmebegriffe, repräsentiert durch Q , E_{therm} und S , in wesentlichen Eigenschaften.

Zum Abschluss wollen wir noch einen entropieerhaltenden und einen entropieerzeugenden Vorgang an Hand zweier einfacher Versuche gegenüberstellen. Damit ein ungewollter Entropieaustausch mit der Umgebung die Ergebnisse nicht verfälscht, muss man entweder die Probekörper gut isolieren oder schnell genug arbeiten.

Versuch: Temperaturverlauf beim Gummi-Dehnen und Eisen-Biegen



Dehnt man ein Gummiband und entspannt es dann wieder, so ist die Arbeit rückgewinnbar und die beim Dehnen angestiegene Temperatur sinkt wieder; die zugehörige Temperaturänderung zeigt ein Rechteckprofil. Der Dehnungsvorgang ist umkehrbar. Entropie wird nicht erzeugt, denn das Band ist am Ende genauso kalt oder warm wie am Anfang.

Das Rückbiegen des Eisenstabes (nach vorhergehendem Biegen) kostet hingegen erneut Arbeit und die Temperatur zeigt demgemäß einen treppenartig ansteigenden Verlauf. Dieser Biegevorgang ist nicht umkehrbar. Zwar ist das Eisen in seine Ausgangslage zurückgekehrt, aber es ist jetzt wärmer. In diesem Fall wird offenbar Entropie erzeugt und die aufgebrachte Arbeit verbraucht.

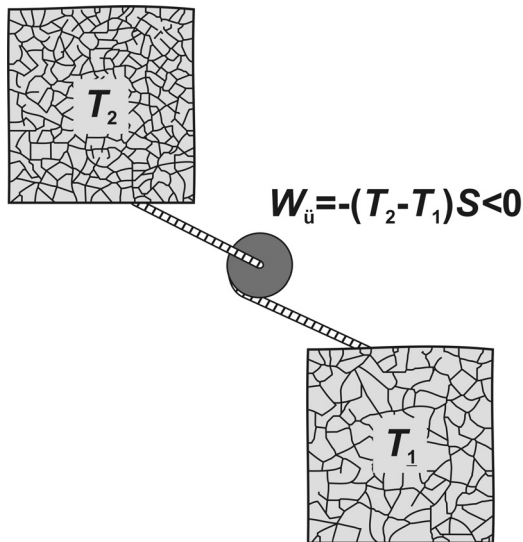
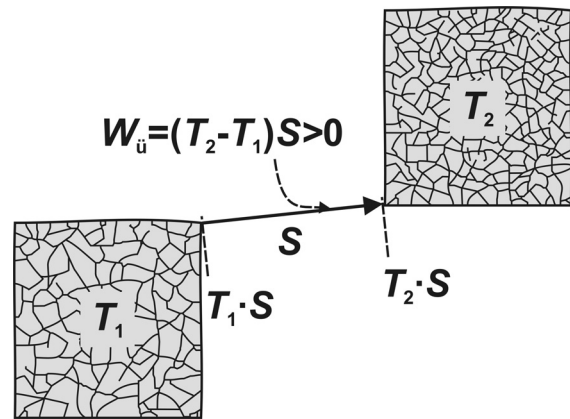
2.12 Wärmepumpen und Wärmekraftmaschinen

Eine *Wärmepumpe*, wie z. B. der in Abschnitt 2.6 beschriebene Kühlschrank sie darstellt, ist eine Vorrichtung, die Entropie aus einem Körper niedriger Temperatur T_1 in einen Körper höherer Temperatur T_2 befördert. Die dazu nötige Arbeit für die Übertragung einer Entropiemenge $S_{\text{ü(bertragen)}}$ können wir leicht angeben. Sie ist gleich der Arbeit $W_2 = T_2 \cdot S_{\text{ü}}$, die man benötigt, um die Entropie in den wärmeren Körper zu drücken, vermindert um die Arbeit $W_1 = T_1 \cdot S_{\text{ü}}$, die man gewinnt, wenn man die Entropie dem kälteren Körper entzieht:

$$W_{\ddot{u}} = (T_2 - T_1) \cdot S_{\ddot{u}} = \Delta T \cdot S_{\ddot{u}}$$

Durch Reibung und ähnliche Vorgänge wird nebenher immer eine größere oder geringere Entropiemenge erzeugt, was einen zusätzlichen Arbeitsaufwand erfordert. Der Gesamtaufwand W_{ges} ist also größer. Als *Wirkungsgrad* η der Apparatur bezeichnen wir den Quotienten

$$\eta = \frac{W_{\ddot{u}}}{W_{\text{ges}}}$$



Eine *Wärmekraftmaschine* ist die Umkehrung einer Wärmepumpe. Es wird Arbeit gewonnen beim Übergang von Entropie aus einem wärmeren Körper (Kesselanlage) mit der Temperatur T_2 in einen kälteren mit der Temperatur T_1 (Kühlturm oder Flusswasser). Die Arbeit lässt sich mit derselben Gleichung berechnen wie die Übertragungsarbeit bei der Wärmepumpe, nur dass $W_{\ddot{u}}$ jetzt negativ ausfällt, das heißt, dass $W_{\ddot{u}}$ nicht eine aufzuwendende Arbeit darstellt, sondern eine gewonnene, eine sog. *Nutzarbeit*.

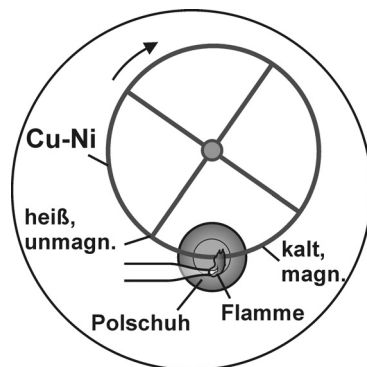
Genauso arbeitet auch ein Wasserrad, wobei Wasser von einem hohen zu einem tiefen Niveau strömt. Der Entropie entspricht dabei die Masse m des Wassers, der Temperatur der Term $g \cdot h$. Ein weiteres Beispiel ist eine Turbine, wenn sie zwischen zwei Wasserbehältern verschiedenen hydrostatischen Druckes geschaltet wird.

In der Elektrodynamik kennen wir ebenfalls eine ähnliche Kraftmaschine, den Elektromotor.

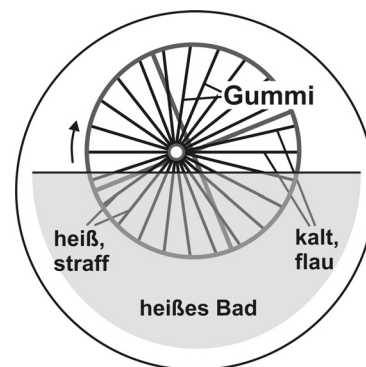
Auch bei einer Wärmekraftmaschine wird nebenher durch Reibung und andere Vorgänge mehr oder minder viel Entropie erzeugt. Dies geht auf Kosten der Arbeit $W_{\ddot{u}}$, so dass die tatsächlich nutzbare Arbeit kleiner ausfällt.

Abschließend wollen wir uns zwei Beispiele von Wärmekraftmaschinen, die magnetische Wärmekraftmaschine und die Gummiband-Kraftmaschine, im Experiment anschauen.

Versuch:
Magnetische Wärmekraftmaschine



Versuch:
Gummiband-Wärmekraftmaschine

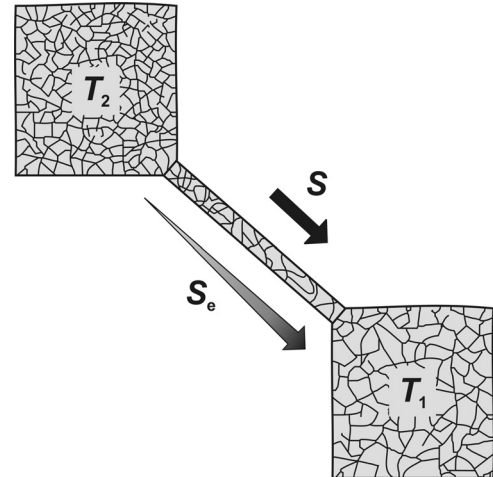


Bei der magnetischen Wärmekraftmaschine verliert das aus einer CuNi-Legierung bestehende Rad beim Erhitzen seinen Ferromagnetismus auf Grund des niedrigen Curie-Punktes. Die

Speichen der Gummiband-Wärme­kraft­ma­chine sind nach dem Erwärmen weitaus straffer. In beiden Fällen treibt das resultierende Drehmoment die Räder an.

2.13 Entropieerzeugung in einem Entropiestrom

Strömt die Entropie durch eine leitende Verbindung, die wir „Leit­strecke“ nennen wollen, von einem Körper mit der höheren Temperatur T_2 in einen anderen mit der niedrigeren Temperatur T_1 , so wird ebenfalls die potenzielle Energie $(T_2 - T_1)S$ frei. Praktisch können wir uns einen zu den Seiten hin isolierten Stab aus einem gut wärmeleitenden Material vorstellen, der an einem Ende mit Hilfe eines Bunsenbrenners erhitzt, am anderen Ende hingegen durch Wasser gekühlt wird. Doch wo bleibt die freiwerdende Energie? Da sie nirgendwo gespeichert werden kann, muss sie zur Entropieerzeugung verbraucht worden sein. Die in der leitenden Verbindung neu erzeugte Entropie S_e muss ebenfalls im Temperaturgefälle strömen und gelangt so in den kälteren Körper mit der Temperatur T_1 . S_e lässt sich aus der freigewordenen Energie W_v , gleichsam der „Fallarbeit“ der Entropie S , berechnen:



$$S_e = \frac{W_v}{T_1}$$

mit

$$W_v = (T_2 - T_1)S.$$

Bei der Leitung durch ein Temperaturgefälle vermehrt sich demnach die Entropie, und zwar in gesetzmäßiger Weise. Das ist eine zwar überraschende, aber zwangsläufige Folge unserer Überlegungen.

Die am kälteren Körper verrichtete thermische Arbeit ergibt sich zu

$$T_1(S + S_e) = T_1 \cdot S + T_1 \cdot \left[\frac{(T_2 - T_1)S}{T_1} \right] = S \cdot T_2.$$

Sie ist demnach genauso groß wie die vom heißeren abgegebene $S \cdot T_2$. Während sich die Entropiemenge bei der Leitung vermehrt, bleibt der Energiestrom konstant.

Die Energie W_v ist die an der Leitstrecke verrichtete Verlustarbeit. Wäre statt der Leitstrecke eine ideale Wärmekraftmaschine zwischengeschaltet, dann würde dieser Energiebeitrag die gewonnene Arbeit sein. Hier wird diese Energie nicht genutzt und daher unter Vermehrung der Entropie verbraucht und entwertet.

Der Entropieleitung können wir die Elektrizitätsleitung gegenüberstellen. Treibt man elektrische Ladung q durch einen elektrischen Widerstand – vom hohen zum niedrigen elektrischen Potenzial –, so wird der Widerstand warm. Dies stellt ein einfaches Mittel dar, um Entropie zu erzeugen, wie wir z.B. beim Einsatz des Tauchsieders gesehen haben. Die Verlustarbeit W_v ergibt sich aus der durch die „Leitstrecke“ durchgesetzten „Menge“ – hier der mengenartigen Größe q – und dem Potenzialabfall,

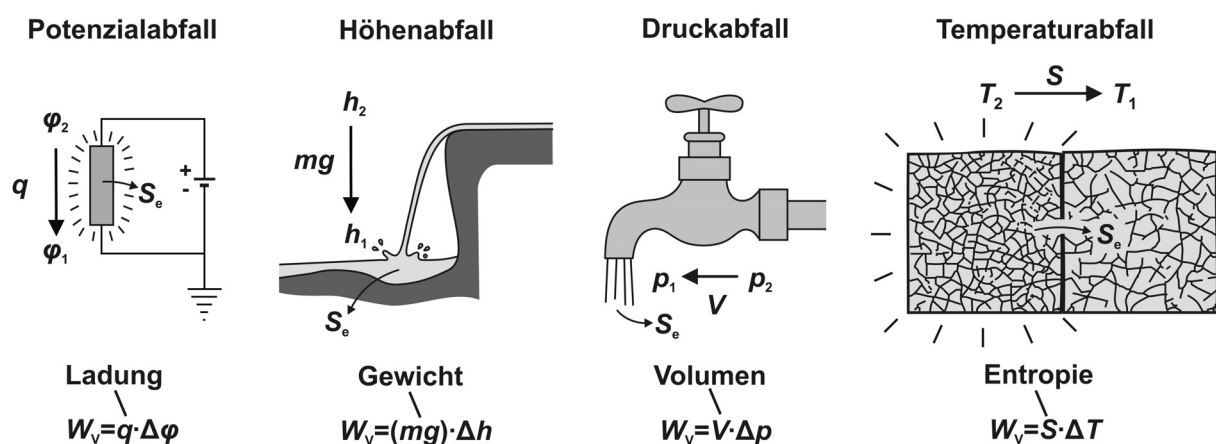
$$W_v = (\varphi_2 - \varphi_1) \cdot q = q \cdot \Delta\varphi,$$

die erzeugte Entropie aus dem Quotienten W_v/T_1 , wenn T_1 die Temperatur der „Strecke“ ist. In Analogie dazu können wir nun die eingangs gemachten Überlegungen so interpretieren, dass auch die Entropie selbst, durch einen „thermischen“ Widerstand getrieben, Entropie erzeugt.

Sehr anschaulich ist auch der Vergleich mit einem Wasserfall, wobei sich die Verlustarbeit aus der durchgesetzten Wassermasse m und dem Höhenabfall, genauer gesagt, dem Abfall des Terms $g \cdot h$ ergibt:

$$W_v = (g \cdot h_2 - g \cdot h_1) \cdot m = m \cdot g \cdot \Delta h.$$

Die erzeugte Entropie lässt sich wieder aus dem Quotienten W_v/T_1 berechnen. Als letztes Beispiel sei ein geöffneter Wasserhahn genannt.



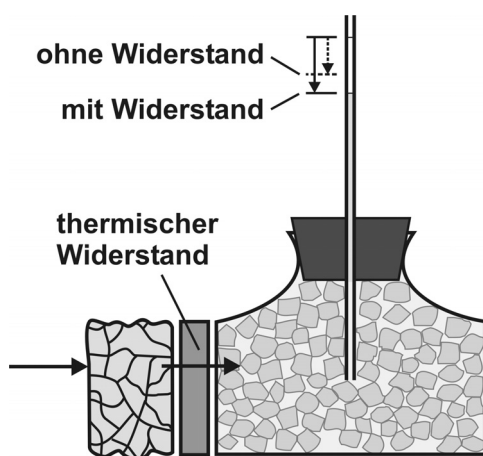
Gemeinsam ist all diesen Vorgängen, dass wir formal zwei Teilschritte unterscheiden können:

- Freisetzen von Energie durch Abfall einer strömenden extensiven Größe über eine „treibende“ Differenz einer intensiven Größe

und

- Entropieerzeugung.

Im Falle der Entropieleitung wird dieser Zusammenhang etwas verwischt, weil strömende und erzeugte Größe von derselben Natur sind.



Man kann diese Art der Entropieerzeugung auch experimentell zeigen, etwa – hier nur als Gedankenversuch dargestellt – wie folgt:

- *Entropiefluss ohne Widerstand*: Drückt man den Hilfskörper zusammen, dann bleibt er kalt, weil die Entropie in die Flasche ausweicht. Das Eis schmilzt, der Spiegel der Kapillare fällt.
- *Entropiefluss durch einen Widerstand*: Drückt man den Hilfskörper auf das gleiche Maß wie zuvor zusammen, dann wird er warm, weil die Entropie wegen des Widerstands nur langsam entweichen kann. Sie sickert allmählich in die Flasche hinüber, der Spiegel in der Kapillare fällt, und zwar tiefer als

zuvor! Obwohl der Hilfskörper in beiden Fällen dieselbe Entropiemenge abgegeben hat, zeigt die Flasche jetzt mehr Entropie an.