

# Was ist Entropie? Eine Antwort für Unzufriedene

André Thess  
Fakultät für Maschinenbau  
Technische Universität Ilmenau  
Postfach 100565  
98684 Ilmenau

## Zusammenfassung

Entropie ist die wichtigste und zugleich am schwierigsten verständliche Größe der klassischen Thermodynamik. Viele Menschen sind mit ihrer Herleitung unzufrieden, weil sie sich meistens auf die Begriffe Temperatur und Wärme stützt, die sich nur mittels der Entropie genau definieren lassen. Diese Tautologie hat zur Folge, dass auf die Frage was Entropie sei, häufig unpräzise und gelegentlich sogar falsche Antworten gegeben werden. Lieb und Yngvason (Phys. Rep., 1999, Bd. 310, S. 1–96) haben kürzlich eine Formulierung der Thermodynamik entwickelt, die dank ihrer logischen Strenge und mathematischen Exaktheit den Kontroversen über eine korrekte Entropiedefinition in der klassischen Thermodynamik ein Ende setzt. Mit dem vorliegenden Beitrag soll gezeigt werden, dass mittels eines didaktischen Hilfsmittels - der Lieb-Yngvason Maschine - diese Theorie in eine physikalisch gut verständliche Sprache übersetzt und eine präzise Antwort auf die im Titel formulierte Frage gegeben werden kann. Damit ist der Grundstein für eine mögliche Erneuerung der universitären Ausbildung auf dem Gebiet der Technischen Thermodynamik gelegt.

## 1. Die Frage

Arnold Sommerfeld soll über Thermodynamik gesagt haben: „Thermodynamik ist ein komisches Fach. Das erste Mal, wenn man sich damit befasst, versteht man nichts davon. Beim zweiten Durcharbeiten denkt man, man hätte nun alles verstanden, mit Ausnahme von ein oder zwei kleinen Details. Das dritte Mal, wenn man den Stoff durcharbeitet, bemerkt man, dass man fast gar nichts davon versteht, aber man hat sich inzwischen so daran gewöhnt, dass es einen nicht mehr stört.“ Die anhaltende Popularität dieser Worte ist ein Beweis für einen bis heute unbehandelten logischen Geburtsfehler der klassischen Thermodynamik. In der Mechanik oder der Elektrodynamik, die auf einer soliden logischen und mathematischen Basis in Gestalt der Lagrange- beziehungsweise Maxwellgleichungen stehen, sind solche Sprüche unbekannt. Mit dem vorliegenden Beitrag soll auf eine neue Formulierung der klassischen Thermodynamik, die Lieb-Yngvason Theorie [1] aufmerksam gemacht werden. Ergänzt man diese Theorie um ein neues didaktisches Hilfsmittel, die Lieb-Yngvason Maschine [2], so wird es möglich, die häufig gestellte Frage „Was ist Entropie?“ [3] einfach und präzise zu beantworten.

Die Frage, was Entropie sei, wird in verschiedenen Kreisen unterschiedlich beantwortet. In Lehrbüchern für Physiker wird oft behauptet, man könne Entropie nur im Rahmen der statistischen Physik richtig verstehen. Doch es ist unlogisch, dass ein

so allumfassendes Naturgesetz wie der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik, der mit der Entropie eng verknüpft ist, von den Einzelheiten des molekularen Aufbaus der uns umgebenden Materie abhängen soll. Zudem ist es bislang noch niemandem gelungen, den Zweiten Hauptsatz der Thermodynamik ausgehend von der Grundgleichung der Quantentheorie, der Schrödingergleichung, zu beweisen. „Die Existenz eines so präzisen und modellunabhängigen Gesetzes muss deshalb eine logische Grundlage besitzen, die unabhängig von der Tatsache ist, dass Materie aus wechselwirkenden Teilchen besteht.“ [4] In Lehrbüchern für Ingenieure wird die Entropie hingegen meistens auf der Grundlage der Begriffe Temperatur und Wärme definiert. So anschaulich dieser Zugang beim Einstieg in die Thermodynamik auch sein mag, er wird der Forderung nach logischer und mathematischer Strenge nicht gerecht. Denn Temperatur lässt sich nur auf der Grundlage der Entropie eindeutig definieren, und für Wärme gibt es überhaupt keine willkürfreie mathematische Festlegung. Wie lässt sich Entropie ohne Bezug auf die Mikrostruktur der Materie und ohne Tautologie mathematisch exakt definieren?

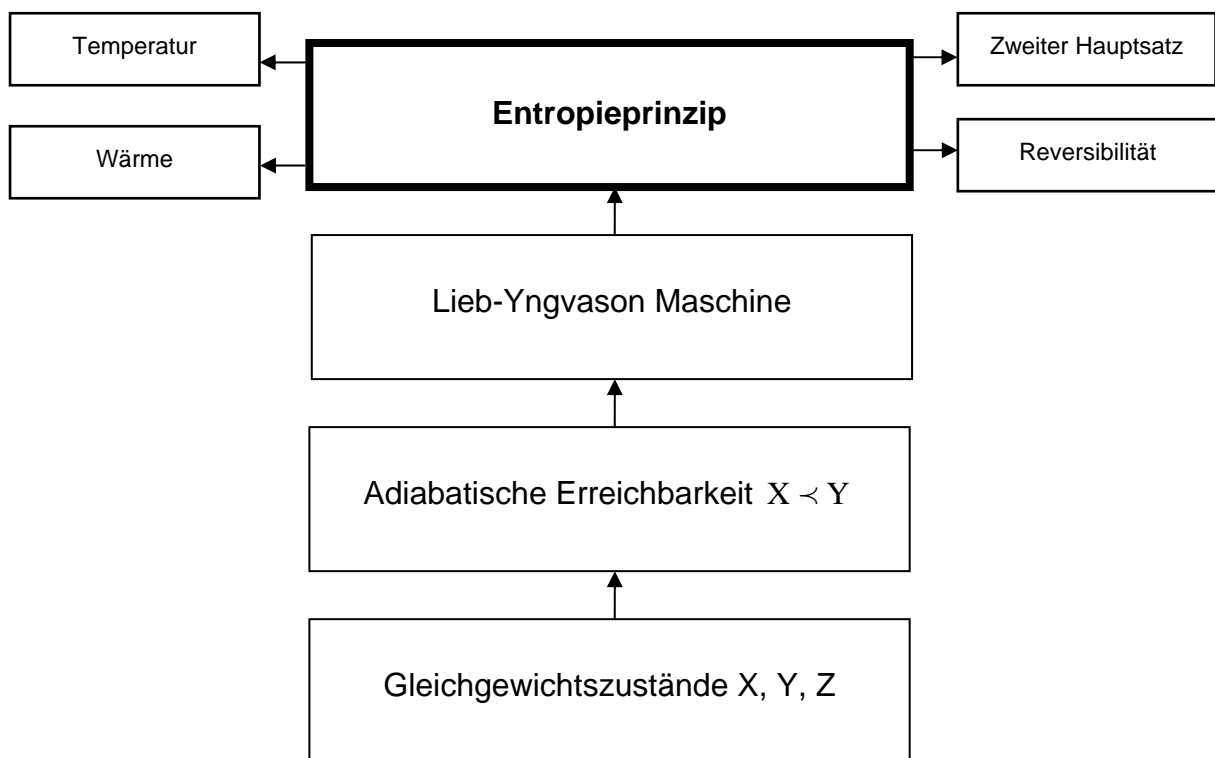


Abbildung 1 - Die logische Struktur der klassischen Thermodynamik in der Formulierung von Lieb und Yngvason [1], [2]

Diese Frage wurde erstmalig von Carathéodory [5] untersucht, in einer Reihe späterer Arbeiten [6], [7] weiterentwickelt und von Lieb und Yngvason in [1] abschließend beantwortet. Die logische Struktur der Lieb-Yngvason Theorie ist in Abbildung 1 dargestellt. Für eine elementare Darstellung dieser Theorie sei auf [2] verwiesen. In den Abschnitten 2, 3 und 4 sollen die Bausteine dieser Theorie, insbesondere die Lieb-Yngvason Maschine, dargestellt werden. In Kapitel 5 werden wir die Frage „Was ist Entropie?“ auf der Grundlage der Lieb-Yngvason Theorie beantworten.

## 2. Gleichgewichtszustände und adiabatische Erreichbarkeit

Gegenstand der Thermodynamik sind in erster Linie Übergänge zwischen Gleichgewichtszuständen thermodynamischer Systeme und die damit verbundenen Energie- und Stoffumwandlungen. Unter einem thermodynamischen System im Gleichgewichtszustand wollen wir eine genau definierte Menge an Materie verstehen, die skalierbar ist ([2], Kapitel 2.1), mit ihrer Umgebung Energie austauschen kann, sich zeitlich stabil verhält und durch eine geringe Zahl physikalischer Größen charakterisiert werden kann. Wir bezeichnen Gleichgewichtszustände thermodynamischer Systeme mit X, Y, und Z. Diese Zustände bilden eine abstrakte Menge, die wir Zustandsraum nennen. Beispiele für Gleichgewichtszustände sind:

$$X = (1 \text{ kg Eis am Schmelzpunkt bei Normaldruck}) \quad (1)$$

$$Y = (1 \text{ kg Wasser am Gefrierpunkt bei Normaldruck}) \quad (2)$$

$$Z = (1 \text{ kg Wasser am Siedepunkt bei Normaldruck}). \quad (3)$$

Gleichgewichtszustände werden durch Zustandskoordinaten charakterisiert. Für ein System mit zwei thermodynamischen Freiheitsgraden, zum Beispiel ein Gas in einem Behälter mit variablem Volumen, sind die natürlichen Zustandskoordinaten die innere Energie U und das Volumen V. Wir können den Gleichgewichtszustand dann als Vektor in einem abstrakten zweidimensionalen Zustandsraum in der Form

$$X = (U, V) \quad (4)$$

darstellen. Die oben stehenden Zustände besitzen in dieser Darstellung die Koordinaten

$$X = (-333 \text{ kJ}, 1.0908 \times 10^{-3} \text{ m}^3) \quad (5)$$

$$Y = (0 \text{ kJ}, 1.0002 \times 10^{-3} \text{ m}^3) \quad (6)$$

$$Z = (+419 \text{ kJ}, 1.0435 \times 10^{-3} \text{ m}^3). \quad (7)$$

(Alle Zahlenangaben gerundet, Quelle: [8], Der Energienullpunkt ist so gewählt, dass gefrierendes Wasser bei Normaldruck die innere Energie  $U=0$  besitzt). Die Zustandskoordinate V, auch Arbeitskoordinate genannt, verbindet die Thermodynamik mit der Mechanik. In einem reibungsfreien mechanischen System ist nämlich die Energie U eindeutig mit V verknüpft. Die Existenz von U als zweite unabhängige Zustandskoordinate, die wir auch als Energiekoordinate bezeichnen, ist eine Erfahrungstatsache, die mit dem Ersten Hauptsatz der Thermodynamik in Verbindung steht. Allerdings hat schon Planck (siehe z.B. [9]) darauf verwiesen, dass für die Formulierung des Ersten Hauptsatzes der Begriff der Wärme nicht notwendig ist. Der Erste Hauptsatz hat bei der Entwicklung der Thermodynamik eine herausragende Rolle gespielt. Doch im Rahmen der Lieb-Yngvason Theorie reduziert sich seine Bedeutung auf die Feststellung, dass die Größe U eine Zustandskoordinate sei.

Das zentrale Konzept der Lieb-Yngvason Theorie ist der Begriff der adiabatischen Erreichbarkeit. Dabei handelt es sich um eine Ordnungsrelation zwischen den Gleichgewichtszuständen eines thermodynamischen Systems, die mit dem Symbol

$$\prec \tag{8}$$

bezeichnet wird. Wir sagen, ein Gleichgewichtszustand  $Y$  sei ausgehend von einem Gleichgewichtszustand  $X$  adiabatisch erreichbar, geschrieben  $X \prec Y$  (sprich „ $X$  liegt vor  $Y$ “), wenn es möglich ist, das System unter Zuhilfenahme einer „Apparatur“ und eines Gewichts so aus dem Zustand  $X$  in den Zustand  $Y$  zu überführen, dass die Apparatur am Ende der Zustandsänderung in ihren Ausgangszustand zurückkehrt (oder rückführbar ist), während das Gewicht seine Lage im Schwerfeld geändert haben kann. In einem Fall, wo  $Y$  ausgehend von  $X$  erreichbar ist, jedoch nicht umgekehrt, schreiben wir  $X \prec \prec Y$ .

Für die durch die Gleichungen (1) und (2) definierten Zustände gilt beispielsweise

$$X \prec Y, \tag{9}$$

denn es ist möglich, Eiswürfel durch mechanisches Rühren zum Schmelzen zu bringen. Dabei ändert sich in der Umgebung des Systems nur die Lage eines Gewichts, welches die Apparatur, in diesem Fall den Rührer, angetrieben hat. Die umgekehrte Aussage,  $Y \prec X$ , ist hingegen falsch. Es ist zwar möglich, Wasser in Eis zu überführen, doch es ist unmöglich dies allein durch Heben oder Senken eines Gewichts zu tun. Deshalb gilt in diesem Fall  $X \prec \prec Y$ . Unsere Intuition legt ferner die Vermutung nahe, dass auch die Beziehungen  $X \prec \prec Z$  und  $Y \prec \prec Z$  gelten, wobei  $Z$  durch Gleichung (3) definiert ist. (Zur Erinnerung  $Y \prec \prec Z$  heißt, dass  $Y \prec Z$  gilt, jedoch nicht  $Z \prec Y$ .) Um das Verständnis der adiabatischen Erreichbarkeit zu vertiefen, sei ein zweites Beispiel genannt. Wir betrachten ein aus Wasser und Alkohol bestehendes thermodynamisches System in den Zuständen  $A$ =(500 g Wasser und 250 g Alkohol in getrennten Flaschen) und  $B$ =(750 g Schnaps in einer Flasche), jeweils bei gleichen Außenbedingungen. Es gilt offenbar

$$A \prec B, \tag{10}$$

denn es ist möglich, Wasser und Alkohol durch Vermischen in Schnaps zu überführen. Die Umkehrung dieser Aussage,  $B \prec A$ , gilt hingegen nicht. Man kann zwar Schnaps durch Destillation in seine Bestandteile Wasser und Alkohol zerlegen, doch dies ist nicht auf rein mechanischem Wege möglich. Somit gilt  $A \prec \prec B$ .

Der Begriff der adiabatischen Erreichbarkeit nach Lieb und Yngvason ist mit dem herkömmlichen Begriff der adiabatischen Zustandsänderung insofern verwandt, als er sich auf Vorgänge bezieht, die in der Umgebung des betrachteten Systems ausschließlich mechanische oder elektromagnetische Wirkungen hinterlassen. Die Definition nach Lieb und Yngvason besitzt jedoch gegenüber den gängigen Lehrbuchdefinitionen den Vorteil, dass sie nicht auf den Begriffen „Wärme“ und „Temperatur“ beruht. Vom mathematischen Standpunkt aus betrachtet, handelt es sich bei der adiabatischen Erreichbarkeit um eine Ordnungsrelation, die einen irreduziblen Grundbegriff der Thermodynamik verkörpert. Ähnlich dem Begriff „Punkt“ in der Geometrie kann sie nicht auf noch einfachere Konzepte zurückgeführt werden.

Die Begriffe Gleichgewichtszustand, Zustandskoordinaten und adiabatische Erreichbarkeit sind zusammen mit 15 Axiomen ausreichend, um Entropie eindeutig zu definieren. Die vollständige Liste der Axiome mit den Bezeichnungen A-1 bis A-7,

E-1 bis E-3 und T-1 bis T-5 ist in der Originalarbeit [1] ebenso wie in [2] (Kapitel 2.6) angegeben; ein reduziertes System bestehend aus den Axiomen A-1 bis A-6 sowie dem Vergleichbarkeitsprinzip VP befindet sich im Anhang zur vorliegenden Arbeit. Es ist bemerkenswert, dass sich die Axiome ausschließlich auf die Eigenschaften der adiabatischen Erreichbarkeit beziehen. Begriffe wie Wärme, Temperatur, Reversibilität, Irreversibilität, Carnotprozess oder molekulare Unordnung sind für die Definition der Entropie unnötig. Ja sie sind einem vertieften Verständnis der Entropiedefinition sogar abträglich! Um die Entropiedefinition nach Lieb und Yngvason anschaulich zu erklären, ist allerdings die Zuhilfenahme eines didaktischen Hilfsmittels hilfreich. Dabei handelt es sich um die Lieb-Yngvason Maschine ([2], Kapitel 3.1).

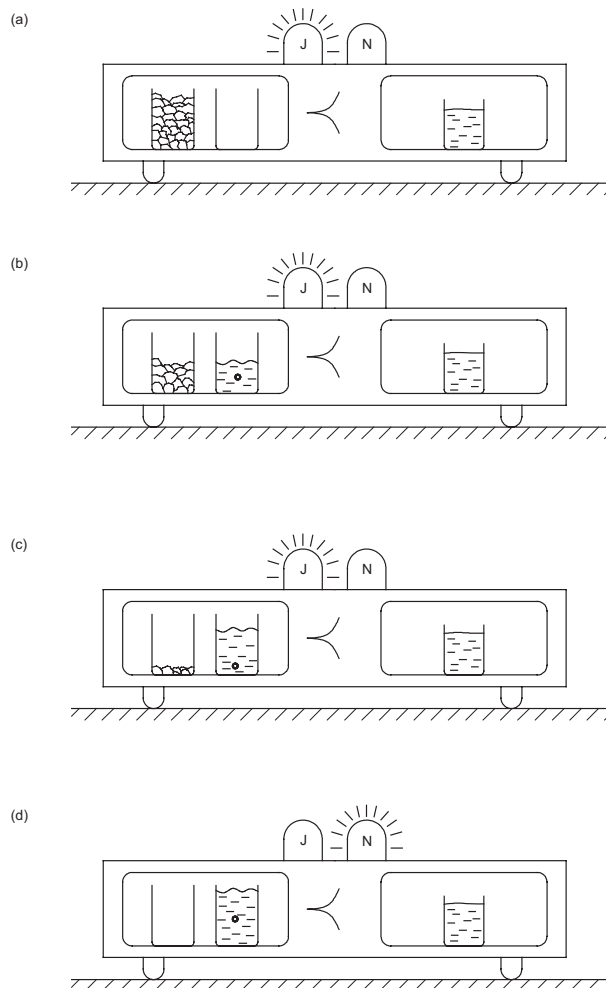


Abbildung 2 - Lieb-Yngvason Maschine: Prinzipielle Methode zur Ermittlung der Entropie eines Kilogramms Wasser im Zustand X (rechter Analyseschacht) unter Zuhilfenahme eines Entropiemaßstabes (linker Analyseschacht) sowie einer Lieb-Yngvason-Maschine, die jede Frage nach der adiabatischen Erreichbarkeit zweier Zustände mit JA oder NEIN beantwortet. (Aus [2] mit freundlicher Genehmigung des Oldenbourg-Wissenschaftsverlages)

### 3. Lieb-Yngvason Maschine

Gilt für zwei Gleichgewichtszustände sowohl  $X \prec Y$  als auch  $Y \prec X$ , wie dies zum Beispiel bei der unendlich langsamen und reibungsfreien Kompression eines Gases in einem Behälter mit variablem Volumen der Fall ist, so nennt man die Zustände adiabatisch äquivalent und schreibt  $X \overset{A}{\sim} Y$ . Man kann sich die Menge der zu einem

gegebenen Gleichgewichtszustand adiabatisch äquivalenten Gleichgewichtszustände als Linie im zweidimensionalen Zustandsraum (U,V) vorstellen. Gilt nur eine der beiden Relationen  $X \prec Y$  oder  $Y \prec X$ , so liegen X und Y auf verschiedenen Linien. Diese Linien lassen sich bildlich als Höhenlinien eines Gebirges interpretieren, dessen Höhe  $S(X)$  die Entropie ist und bei dem adiabatische Zustandsänderungen immer „bergauf“ führen. Wie kann man das Entropiegebirge  $S(X)$  bestimmen? Hierzu sind zwei Zutaten erforderlich, nämlich ein Entropiemaßstab und eine Vorrichtung - die Lieb-Yngvason Maschine - die den Entropiemaßstab mit dem zu analysierenden System vergleicht.

Wir definieren einen Entropiemaßstab, indem wir zwei Referenzzustände auswählen, zum Beispiel

$$X_0 = (1 \text{ kg Eis am Schmelzpunkt}) = (-333 \text{ kJ}, 1.0908 \times 10^{-3} \text{ m}^3) \quad (11)$$

$$X_1 = (1 \text{ kg Wasser am Siedepunkt}) = (+419 \text{ kJ}, 1.0435 \times 10^{-3} \text{ m}^3) \quad (12)$$

(beide bei Normaldruck) und diesen Referenzzuständen die Entropiewerte

$$S(X_0) = 0 \quad (13)$$

$$S(X_1) = 1 \quad (14)$$

zuordnen. Die so definierte Entropie ist zunächst dimensionslos, in [2] wird jedoch erläutert, wie aus der dimensionslosen Entropie die richtige Entropie mit der korrekten Maßeinheit Joule/Kelvin gebildet werden kann. Durch gedankliche Vereinigung von  $(1-\lambda)$  Kilogramm Wasser im Zustand  $X_0$  (Eis) und  $\lambda$  Kilogramm Wasser im Zustand  $X_1$  (heißes Wasser) zu einem zusammengesetzten System („compound system“ [1], Kapitel IIa, [2], Kapitel 2.5) im Zustand

$$X_\lambda = ((1-\lambda) X_0, \lambda X_1) \quad (15)$$

erhalten wir einen Entropiemaßstab mit der Entropie

$$S(X_\lambda) = \lambda. \quad (16)$$

Um die Entropie eines Kilogramms Wasser in einem gegebenen Zustand X zu bestimmen, muss man dieses mit dem soeben definierten Entropiemaßstab  $X_\lambda$  vergleichen. Damit lässt sich prüfen, für welches  $\lambda$  sowohl  $X \prec X_\lambda$  als auch  $X_\lambda \prec X$  und damit  $S(X) = \lambda$  gilt. Da eine solche Prüfung in der Praxis oft sehr mühsam ist, wollen wir uns die Erreichbarkeitsbeziehungen aller thermodynamischen Systeme durch eine fiktive Apparatur vergegenständlicht denken, die wir zu Ehren der Begründer der vorliegenden Theorie als Lieb-Yngvason Maschine bezeichnen ([2]).

Eine Lieb-Yngvason Maschine ist in Abbildung 2 skizziert. Sie besitzt zwei Analyseschächte sowie zwei Signallampen, die mit J (für JA) und N (für NEIN) markiert sind. In den linken Schacht wird der Entropiemaßstab im Zustand  $X_\lambda$  eingebracht, in den rechten Schacht das System im Zustand X, dessen Entropie bestimmt werden soll. Die Lieb-Yngvason Maschine, erfüllt folgende Funktion: Ist die Aussage  $X_\lambda \prec X$  wahr, so leuchtet die linke Lampe, ist die Aussage  $X_\lambda \prec X$  falsch, so leuchtet die rechte Lampe auf. Die Lieb-Yngvason Maschine vereinigt in sich den gesamten von der Menschheit bereits gesammelten und noch zu sammelnden Erfahrungsschatz über thermodynamische Systeme nebst allen bereits vorhandenen

und noch zu erfindenden Apparaturen zur Ermittlung der adiabatischen Erreichbarkeit. Für die Definition der Entropie ist die bloße Annahme der Existenz einer solchen Maschine ausreichend; es ist nicht entscheidend, ob man eine solche Maschine wirklich konstruieren kann. Wichtig ist allerdings, dass diese Maschine allen Axiomen gemäß [1] genügt und dass sich in beiden Analyseschächten die gleiche Menge Materie, zum Beispiel ein Kilogramm Wasser, befindet.

Die Vorschrift zur Bestimmung der Entropie mittels der Lieb-Yngvason Maschine lässt sich auf die Beantwortung der folgenden Frage reduzieren: Welches ist die kleinste Menge an „hochwertigem“ Eis, die man benötigt, um zusammen mit einer Komplementärmenge „niederwertigen“ heißen Wassers den Zustand  $X$  adiabatisch zu erreichen? Wir verwenden die Begriffe hoch- und niederwertig, um auszudrücken, dass sich Eis adiabatisch in heißes Wasser verwandelt lässt, aber nicht umgekehrt. Wir wollen diese Frage anhand der Abbildung 2 beantworten, in der wir verschiedene Möglichkeiten darstellen, den Zustand  $X$  ausgehend von  $(1-\lambda)$  Kilogramm Eis und  $\lambda$  Kilogramm heißem Wasser zu erreichen. In einem ersten Versuch, siehe Abbildung 2 a, lassen wir die Lieb-Yngvason Maschine analysieren, ob der Zustand der Probe im Falle  $\lambda = 0$  adiabatisch erreichbar ist. Hierzu stellen wir in den linken Analyseschacht den zu  $S=0$  gehörigen Entropiemaßstab, welcher aus 1 kg Eis und 0 kg heißem Wasser besteht. Die Probe setzen wir in den rechten Analyseschacht. Das Aufleuchten der linken Lampe zeigt an, dass der Zustand unserer Probe für  $\lambda = 0$  adiabatisch erreichbar ist. Dieses Resultat ist einleuchtend, denn wir können ein Kilogramm Eis durch genügend langes mechanisches Umrühren in den Zustand der Probe überführen. Die vorliegende Variante ist vom Standpunkt der Maximierung von  $\lambda$  nicht besonders günstig, weil sie eine große Menge Eis erfordert, keinen Gebrauch vom heißen Wasser macht und überdies noch mechanische Arbeit benötigt. Kann man  $X$  auch mit weniger Eis, dafür aber mit mehr Wasser adiabatisch erreichen?

Wir setzen unsere Analyse fort, indem wir, wie in den Abbildungen 2 b, c und d gezeigt, unsere Probe mit Entropiemaßstäben vergleichen, die zu immer größeren Werten von  $\lambda$  und damit zu immer höheren Entropien gehören. Abbildung 2 b verdeutlicht, dass  $X$  ausgehend von  $X_\lambda = ((1-\lambda) X_0, \lambda X_1)$  auch für  $\lambda > 0$  erreichbar ist. (Wir setzen voraus, dass  $X$  nicht mit  $X_0$  übereinstimmt, widrigenfalls wäre  $S(X)=0$  und es gäbe nichts mehr zu bestimmen). Verbinden wir den Eis- und den Wasserbehälter nämlich mit einem Kupferdraht und halten die Drücke in den Behältern konstant, so werden sich ihre spezifischen inneren Energien (innere Energie pro Masseneinheit) und spezifischen Volumina (Volumen pro Masseneinheit) nach genügend langer Wartezeit aneinander angleichen. Haben wir den richtigen Wert von  $\lambda$  gewählt, dann werden das ehemalige Eis und das vormals heiße Wasser am Ende die Zustände  $((1-\lambda)U, (1-\lambda)V)$  beziehungsweise  $(\lambda U, \lambda V)$  besitzen. Auf Grund der Möglichkeit, Systeme zu trennen und zu vereinigen, [1] können wir sie dann zu einem System im Zustand  $X=(U,V)$  zusammenfügen, der mit dem Zustand unserer Probe übereinstimmt. Bei dieser Variante ist keine mechanische Arbeit erforderlich.

Kann man den Zustand  $X$  mit einem noch größeren Anteil an heißem Wasser, etwa so wie in Abbildung 2 c, adiabatisch erreichen? Dies ist tatsächlich der Fall. Hierzu kann man beispielsweise ein Thermoelement zwischen dem Eis- und dem Heißwasserbehälter installieren. Mit dem erzeugten elektrischen Strom und einem Motor kann man ein Gewicht anheben und im Gegensatz zu den bisher behandelten Varianten sogar Arbeit verrichten. Ebensogut könnte man auch einen Stirlingmotor

verwenden, vorausgesetzt, er wechselwirkt ausschliesslich mit dem Eis- und dem Heißwasserbehälter und hinterlässt keine anderen Veränderungen in der Umgebung.

Die Möglichkeit der Erhöhung von  $\lambda$  stößt irgendwann an eine Grenze, wie Abbildung 2 d verdeutlicht. So würde die Lieb-Yngvason Maschine etwa auf die Frage, ob für  $\lambda=1$  die Aussage  $((1-\lambda)X_0, \lambda X_1) \prec X$  gelte mit NEIN antworten. (Wir nehmen an,  $X$  sei nicht mit  $X_1$  identisch, anderenfalls wäre  $S(X)=1$  und es gäbe nichts zu analysieren.) Würde man die Experimente fortsetzen, indem man immer kleinere  $\lambda$ -Schritte wählte, so käme man zu dem Schluss, dass es einen maximalen Wert von  $\lambda$  gäbe, für den der Zustand der Probe ausgehend von dem entsprechenden Entropiemaßstab adiabatisch erreichbar wäre. Dieser Wert beschreibt die maximale Menge heißen Wassers, die man unter Zuhilfenahme einer Komplementärmenge von Eis in den Zustand  $X$  überführen kann. Dieser Wert von  $\lambda$  sei die Entropie des Zustands  $X$ . Damit kann die Entropiedefinition in der Form

$$S(X) = \max\{\lambda : ((1-\lambda)X_0, \lambda X_1) \prec X\} \quad (16)$$

geschrieben werden. Diese Definition ist auf den ersten Blick etwas unanschaulich. Doch sie besitzt den Vorteil, ausschließlich auf genau definierten mathematischen und physikalischen Konzepten zu beruhen.

#### 4. Das Entropieprinzip

Die soeben gewonnenen Erkenntnisse über die Existenz der Entropie lassen sich auf der Grundlage der in der Arbeit [1] angegebenen Postulate auf eine solide mathematische Basis stellen. Die exakten Beweise, die auf Grund ihrer mathematischen Komplexität nicht Gegenstand unserer Darstellung sind, gipfeln in dem folgenden Entropieprinzip, welches die zentrale Aussage der Thermodynamik verkörpert.

**Entropieprinzip:** Jedem Gleichgewichtszustand  $X$  eines thermodynamischen Systems lässt sich eine Entropie  $S$  zuordnen. Die Entropie ist

- monoton: aus  $X \prec Y$  folgt  $S(X) < S(Y)$ , aus  $X \approx Y$  folgt  $S(X) = S(Y)$ ,
- additiv:  $S((X, Y)) = S(X) + S(Y)$  und extensiv:  $S(tX) = tS(X)$ ,
- konkav:  $S(tX + (1-t)Y) \geq tS(X) + (1-t)S(Y)$ .

Wie in [2] (Kapitel 4) ausführlich beschrieben wird, lassen sich ausgehend von dem Entropieprinzip die Begriffe thermisches Gleichgewicht, Temperatur sowie reversible und irreversible Zustandsänderung mathematisch sauber definieren. Zudem lässt sich aus dem Entropieprinzip der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik in allen drei bekannten Formulierungen, der Kelvin-Planckschen, der Clausiusschen sowie der Carathéodoryschen, ableiten [1] und der Carnot-Wirkungsgrad von Wärmekraftmaschinen berechnen. Es ist deshalb angemessen zu sagen, dass das Entropieprinzip die zentrale Rolle der Hauptsätze der Thermodynamik übernimmt. Die Folgerungen aus dem Entropieprinzip hinsichtlich der praktischen Anwendungen der Thermodynamik unterscheiden sich nicht von bisherigen Zugängen. Doch mit dem Entropieprinzip steht die Thermodynamik auf einer soliden mathematischen Basis.



## 5. Die Antwort

Die Lieb-Yngvason Theorie erlaubt folgende kompakte Antwort auf die im Titel dieser Arbeit formulierte Frage:

*Entropie ist eine Größe, die die adiabatische Erreichbarkeit von Gleichgewichtszuständen thermodynamischer Systeme beschreibt. Ist die Entropie  $S_1$  eines Zustandes 1 kleiner als die Entropie  $S_2$  eines Zustandes 2, so ist der Zustand 2 ausgehend vom Zustand 1 adiabatisch erreichbar, während der Zustand 1 ausgehend vom Zustand 2 nicht adiabatisch erreichbar ist.*

Was haben wir mit dieser Antwort gewonnen? Wir haben die Entropie auf einen einzigen irreduziblen Grundbegriff - die adiabatische Erreichbarkeit - zurückgeführt, dessen Existenz das fundamentale Postulat der klassischen Thermodynamik verkörpert. Damit haben wir der Entropiedefinition die gleiche logische Schärfe verliehen wie etwa der Definition einer Kugel in der Geometrie, die auf den irreduziblen Grundbegriffen *Punkt* und *Abstand* beruht. Worin liegt der Vorzug der Entropiedefinition nach Lieb und Yngvason gegenüber der Formulierung von [5], die auf Differenzialformen aufbaut? Carathéodorys Theorie erfordert die Einführung empirischer Temperaturen und empirischer Entropien, bevor in einer mathematisch exakten, jedoch für Anfänger schwer durchschaubaren Prozedur die thermodynamischen Temperaturen und Entropien abgeleitet werden. Im Gegensatz dazu liefert die Lieb-Yngvason Theorie sofort die „richtige“ Entropie und bringt zudem den abgeleiteten Charakter der Temperatur besser zum Ausdruck. Auch ist die physikalische Suggestivkraft der Lieb-Yngvason Maschine so groß, dass es angeraten erscheint, die ingenieurwissenschaftliche Grundausbildung auf dem Gebiet der Thermodynamik auf das neue Konzept umzustellen.

## Danksagung

Ich danke Jakob Yngvason und Elliott Lieb für anregende Diskussionen sowie für die Beantwortung zahlreicher Fragen. Herrn Kollegen Heinz Herwig sei für die Durchsicht des vorliegenden Manuskripts sowie für eine Reihe nützlicher Verbesserungsvorschläge gedankt.

## Literatur

- [1] Lieb E.H., Yngvason J. (1999)  
The Physics and Mathematics of the Second Law of Thermodynamics. *Phys. Rep.*, Band 310, S. 1–96.
- [2] Thess A. (2007)  
Das Entropieprinzip - Thermodynamik für Unzufriedene, Oldenbourg-Wissenschaftsverlag, München.

- [3] Herwig H. (2000)  
Was ist Entropie? Eine Frage - zehn Antworten. *Forschung im Ingenieurwesen*, Band 66, S. 74-78.
- [4] Lieb E.H., Yngvason J. (2000)  
A Fresh Look at Entropy and the Second Law of Thermodynamics. *Phys. Today*, Band 4, S. 32--37.
- [5] Carathéodory C. (1909)  
Untersuchung über die Grundlagen der Thermodynamik. *Mathematische Annalen*, Band 67, S. 355--386.
- [6] Giles R. (1964)  
Mathematical Foundations of Thermodynamics, Pergamon Press, Oxford.
- [7] Callen H. (1985)  
Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics, John Wiley and Sons, New York.
- [8] Moran M.J., Shapiro H.N. Shapiro (1995)  
Fundamentals of Engineering Thermodynamics, John Wiley and Sons, New York.
- [9] Planck M. (1964)  
Vorlesungen über Thermodynamik. Walter de Gruyter & Co., Berlin.

### Anhang: Axiome zur Herleitung des Entropieprinzips

Das Entropieprinzip kann aus 15 Axiomen hergeleitet werden, die mit A-1 bis A-7, E-1 bis E-3 und T-1 bis T-5 bezeichnet werden und in [1] sowie [2] angegeben sind. In einem Zwischenschritt auf dem Weg zum Entropieprinzip wird unter Verwendung sämtlicher Axiome das unten stehende Vergleichbarkeitsprinzip VP abgeleitet. Aus diesem sowie aus den Axiomen A-1 bis A-6 folgt dann das Entropieprinzip. Der Übersichtlichkeit halber werden im Folgenden nur die zu diesem Zwischenschritt gehörigen Aussagen aufgelistet.

**A-1 Reflexivität:**  $X \overset{A}{\sim} X$ .

**A-2 Transitivität:** Wenn  $X \prec Y$  und  $Y \prec Z$ , dann gilt  $X \prec Z$ .

**A-3 Konsistenz:** Wenn  $X \prec X'$  und  $Y \prec Y'$ , dann gilt  $(X, Y) \prec (X', Y')$ .

**A-4 Skalierungsinvarianz:** Wenn  $X \prec Y$  dann gilt  $tX \prec tY$  für alle  $t > 0$ .

**A-5 Trennung und Wiedervereinigung:** Für  $0 < t < 1$  gilt  $X \overset{A}{\sim} (tX, (1-t)X)$ .

**A-6 Stabilität:** Gilt für zwei Zustände  $Z_0$  und  $Z_1$  und eine Folge  $\epsilon \rightarrow 0$  die Beziehung  $(X, \epsilon Z_0) \prec (Y, \epsilon Z_1)$ , dann gilt auch  $X \prec Y$ .

**Vergleichbarkeitsprinzip (VP):** In einem Zustandsraum sind zwei Zustände  $X$  und  $Y$  stets vergleichbar, d.h. es gilt entweder  $X \prec Y$  oder  $Y \prec X$ .