

Zeitschrift: Schweizerische Bauzeitung
Herausgeber: Verlags-AG der akademischen technischen Vereine
Band: 77 (1959)
Heft: 20

Artikel: Die Entwicklung des Entropiebegriffes
Autor: Ackeret, J.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-84255>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 06.02.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Grösse, berechnet für die gesamte zugeführte Wärme, ist der Prozesswirkungsgrad η_p . Er liegt, wie ersichtlich, über 60 %.

Dank der Ueberschreitung des kritischen Druckes ist er nicht mehr sehr weit vom Carnot-Wirkungsgrad von 69 % entfernt, welcher der höchsten Temperatur im Prozess entsprechen würde. Der überkritische Druck stellt einen fundamentalen Fortschritt dar. Er verwirklicht gewissermassen eine Synthese des Dampfturbinen- und Gasturbinen-Prozesses und vereinigt deren Vorteile. Es ist zu erwarten, dass er bei Grossanlagen allgemein angewendet werden wird.

Die Temperatur könnte man heute noch weiter erhöhen; die dazu nötigen Stahllegierungen wären verfügbar. Doch sind diese Superstähle so hoch mit edlen Bestandteilen legiert, dass ihr Preis nicht tragbar ist. Wir sind heute nicht in der Zwangslage, um *jeden Preis* Wärme sparen zu müssen und werden es dank der Atomenergie auch in absehbarer Zeit nicht sein. Die Temperaturerhöhung hängt also von der Entwicklung *billiger* warmfester Stähle ab, von denen aber gegenwärtig keine angeboten werden. Ueberhaupt gehört das präzise wirtschaftliche Denken und Rechnen zur Grundkonzeption heutiger Technik. Anlage- und Betriebskosten sind unerlässliche Berechnungsgrössen beim Festlegen der Höchsttemperaturen sowie bei der Bemessung von Rohrleitungen, Wärmeaustauschern und manchen Maschinenteilen.

b) Leistung

Die Leistung der Netze wird sich ohne Zweifel stark vergrössern, wenn auch die geometrischen Progressionen, die man dafür oft ansetzt, zu verwerfen sind, da sie zur Absurdität führen. Mit den grossen Netzen wird auch der Wunsch nach grösseren Einheiten wach. Man spricht allen Ernstes von Zentralen mit 4 bis 16 Mio kW Gesamtleistung in Einheiten von bis zu 1 Mio kW.

Würde man die Drehzahl von 3000 U/min auf 1500 oder gar 1000 senken, so könnte man die Leistung praktisch ohne Grenze steigern. Die Modellgesetze ergeben aber bei den kleineren Drehzahlen zwangsweise höhere Gewichte pro Leistungseinheit, weshalb die modernen Grossmaschinen heute fast ausschliesslich mit 3000 U/min laufen (in Amerika entsprechend der Netzfrequenz mit 3600 U/min). Bei sehr grossen Einheiten werden viele, ja fast alle Organe verdoppelt oder vermehrfacht. Man darf sich füglich fragen, ob nicht die Grenze sich nähert, bei der man mit Vorteil eine Gruppe in zwei vollständige Einheiten trennt, die zwar in bezug auf Kontrolle und Instrumentierung gekuppelt sind, um den Betrieb zu vereinfachen, im Störfall aber getrennt werden können. Dies gilt besonders für Atomergieanlagen, bei denen noch kein extrem dichter Dampf die Verarbeitung in einem einzigen Fluss erfordert und wo ein Betriebsausfall besonders kostspielig ist.

c) Qualität

Wir stehen im Turbinenbau in einer Periode der Vertiefung der Technik. Es steht ausser Zweifel, dass die bessere Beherrschung aller Einzelheiten Fortschritte im Wirkungsgrad, in der Sicherheit und Handlichkeit der Ma-

schinen sowie ein Senken der Herstellungskosten bringen wird. Wie Theorie und Experiment zusammenwirken und sich ergänzen, haben wir am Beispiel des letzten Kapitels erörtert. Man muss beifügen, wie bedeutungsvoll das neue Arbeitsinstrument der elektronischen Rechenmaschinen zu werden verspricht. Zunächst schalten sich solche Hilfsmittel in die heutigen Verfahren ein. Beispielsweise wird die langwierige Auswertung der Versuche an Modellturbinen für die Rechenmaschine programmiert. Hernach ist es möglich, jede neue Versuchsserie sofort auszuwerten und von den Ergebnissen Kenntnis zu nehmen, bevor man an der Versuchseinrichtung irgend etwas ändert. Zeigen sich Unklarheiten oder Widersprüche, so ist es möglich, den Versuch zu wiederholen oder zu ergänzen.

Die neuen Rechenmaschinen können aber auch zu ganz neuen Verfahren führen. Es gibt Fälle, bei denen sie sich sogar an Stelle des Versuches einschalten lassen (allerdings vorläufig nicht, wo Turbulenz eine Rolle spielt). Das ist nicht so befremdend, wenn man sich vergegenwärtigt, dass manche Modellversuche nicht viel anders sind als ein Analogie-Rechenverfahren. Man denke beispielsweise an die im zweiten Kapitel beschriebene Temperatursonde, welche den Temperaturzustand einer Turbine aus den Geschehnissen der nahen Vergangenheit «integriert». Wir sind Zeugen eines Wettstreites des Analogie- und Digitalprinzipes im mechanischen Rechnen. Das Digitalprinzip hat in letzter Zeit riesige Fortschritte gemacht, nicht nur in den Rechengerten, sondern auch in sehr vielen Mess- und Steuerfunktionen.

Durch das mechanische Rechnen darf der Sinn für die Mechanik, das Vorstellungsvermögen, nicht verloren gehen. Die Verbindung genauer Information und schöpferischer Intuition beim Konstrukteur am Zeichenbrett bleibt die Grundlage eines erfolgreichen Maschinenbaues.

d) Unsere Industrie

Es gibt zu denken, dass als eindrucksvolle Beispiele moderner Kraftwerkpraxis amerikanische Anlagen hier gezeigt werden konnten. Es ist eine Tatsache, dass unsere Kollegen jenseits des Atlantiks, begünstigt durch die Breite ihres Marktes und die Grosszügigkeit ihres Kundenkreises, Grossartiges geleistet haben. Angesichts dieser Tatsache erfüllt es uns mit grosser Befriedigung, dass sich eine grosse kalifornische Elektrizitätsgesellschaft für den Kauf zweier Brown Boveri-Turbinen von 200/230 MW entschloss. Wir sind also nicht ausgespielt. Aber nur ein zielbewusstes, von klarem Denken geleitetes Schaffen kann unsern Ruf erhalten. Unsern übertriebenen Partikularismus müssen wir beiseite legen und die Zusammenarbeit unter Firmen und mit der Hochschule, die bereits einige Gebiete umfasst, erweitern. Die Amerikaner haben Pilot-Dampfkraftwerke für überkritischen Druck und in breitester Weise auch solche Anlagen auf dem Gebiete der Atomenergie gebaut. Für die Schweiz ist es ein Gebot der Selbsterhaltung, ähnliches auch zu tun. Mögen öffentliche Hand und Privatwirtschaft — keines kann es allein — sehr bald vom Wort zur Tat schreiten!

Die Entwicklung des Entropiebegriffes

DK 536.75

Von Prof. Dr. J. Ackeret, Zürich

Aurel Stodola hat sich bis zu seinem Lebensende auf das eingehendste mit der Entropie befasst. Vor allem hatte er seine zahlreichen Schüler erfolgreich gelehrt, mit diesem ja oft als schwierig empfundenen Begriff zu arbeiten. Die Entropietafel ist schon seit längerer Zeit das ständig gebrauchte Werkzeug des technischen Thermodynamikers.

Was ihn aber besonders tief bewegte, waren die mehr philosophischen Aspekte der Entropie, dieser eigentümlichen Zustandsgrösse, die nicht wie die Energie erhalten bleibt, sondern ständig wächst und die das wissenschaftliche Mass eines unerbittlichen «running down» des Universums darstellt. Seinem idealistischen Wesen war der Gedanke, dass schliesslich die Welt sich in ein höchstens noch lauwarmes

Grab verwandeln sollte, unerträglich, und mit ergreifenden Worten hatte er sich am Schluss der vierten Auflage seines einzigartigen Lehrbuches gegen diese Vorstellung gewandt. Freilich war er sich ganz klar, dass die Physik zu seiner Zeit noch keinen Ausweg gefunden hatte, der zu besseren Hoffnungen konkreten Anlass gegeben hätte, und dass man mit billigen philosophischen Gedankenspielerien nicht auskommt.

Heute ist die Situation insofern verändert, als die theoretische Physik grosse Umwälzungen erfahren hat und in der Kosmologie anscheinend nicht weniger grosse Ueber-raschungen bevorstehen. Und so mag heute in verstärktem Masse gelten, was Stodola in dem erwähnten Schlusswort

(1910) treffend sagte: «Wir sind nicht gezwungen, dem Druck vorzeitiger Folgerungen aus vergänglichen Formen der Naturgesetze zu weichen.»

Was ich in dieser knappen Stunde vorbringen kann, ist nur ein schwacher Abglanz eines gewaltigen Ringens um Klarheit. Ich gehe einermassen nach der geschichtlichen Reihenfolge, aber es wird mir vielleicht so ergehen wie jenem ungeschickten Schriftenmaler, der auf einer Wand von gegebener Breite links mit zu grossen Buchstaben anfängt und gegen das rechte Ende hin immer kleiner werdende Schriftzeichen anpinselt, damit noch alles Platz hat.

Die Entwicklung der Dampfmaschine im Lauf des achtzehnten Jahrhunderts erfolgte zunächst auf völlig empirische Weise. Noch konnte *Leonhard Euler* 1754 sagen, dass die «Feuerkraft» nicht in den «gleichen Rang» wie die Wasserkraft gehöre. Der Energiesatz kam viel später, und von einer Thermodynamik war keine Rede.

So muss es wie ein Wunder erscheinen, dass 1824 ein ganz junger Mann, *Nicolaus Sadi Carnot* (Bild 1) eine Theorie der Wärmemaschinen aufgestellt hat, die ohne Kenntnis des ersten Hauptsatzes (des Energiesatzes) wesentliche Aussagen des zweiten Hauptsatzes der Wärmelehre vorweggenommen hatte und Begriffe schuf, die heute noch grundlegend sind [1] *). Wenn er nicht so früh ins Grab gesunken wäre — wer weiss, ob er nicht den ganzen zweiten Hauptsatz und die Entropie ein Vierteljahrhundert vor Clausius gefunden hätte. Er war noch Anhänger des «Wärmestoffes»; aber er sah, dass dieser Wärmestoff nur Arbeit leisten kann, wenn er ein Temperaturgefälle durchläuft. Aus dem Kessel kommt der Dampf mit hoher Temperatur, leistet Arbeit und verschwindet im kalten Kondensator. Er vergleicht nun diesen Vorgang mit der Arbeit des Wassers in einer hydraulischen Maschine. Es wird ihm klar, dass das untere Niveau im Wärmefall zufällig, nämlich durch die Umgebungs- oder Kühlwassertemperatur gegeben ist und man viel mehr Arbeit gewinnen könnte, wenn nur eine kältere Umgebung vorhanden wäre. Die Ausnutzung des Wärmestoffes ist also in allen Fällen eine relativ schlechte. Sogleich ist ihm auch klar, dass jeder Temperaturfall des Wärmestoffes ohne entsprechende Arbeitsleistung eine Verschwendung bedeutet, dass man also die Wärme stets bei der höchsten vorhandenen Temperatur zu- und bei der tiefsten abführen müsse. Kurzum, er erkennt die prinzipielle Notwendigkeit *isothermer* Zu- und Abfuhr.

Das Bildchen aus dem Onsernonetal (Bild 2) ist eine nicht unpassende Illustration der Carnotschen Gedanken. An Stelle der (konstanten) Menge des Wärmestoffes tritt hier die Wassermenge, an Stelle der Temperatur die Gefällshöhe. Das Wasser kommt in grosser Höhe an, durchläuft auch die Maschine, aber das ganze Gefälle wird nicht ausgenützt; vielmehr ist ein beträchtlicher Austrittsverlust vorhanden. Auch geht einiges Wasser neben dem Rad vorbei vom höheren zum tieferen Niveau, ohne Arbeit zu leisten. Nehmen wir eine Sattdampfmaschine einer modernen Kernkraftanlage, so dürften (horrible dictu!) die energetischen Verhältnisse gar nicht so viel besser liegen wie bei dieser romantischen Mühle.

Sehen wir nun die Dinge uns etwas genauer an! (Bilder 3a, 3b, 3c). Es ist nicht unbedingt richtig, wenn man sagt, es sei unmöglich, Wärme (z. B. auch die Umgebungswärme) vollständig in Arbeit zu verwandeln. Die isotherme Expansion eines Luftquantums von höherem auf irgend einen tieferen Druck liefert die Arbeit (Bild 3a)

$$(1) \quad L = RT \ln \frac{p_1}{p_2} = RT \ln \frac{v_2}{v_1}$$

und das ist (was Carnot allerdings noch nicht wusste) genau das Äquivalent der aus der Umgebung zugeführten Wärme. Jedoch liegt hier ein einmaliger Prozess vor, und wenn wir ihn wiederholen wollen, so müssen wir die Druckluft neu beschaffen. Man kann das durch isotherme Rückkompression erreichen; allein dann wird gerade so viel Arbeit benötigt, wie vorher gewonnen wurde. Ohne Temperaturgefälle ist eine nützliche mechanische Arbeit aus

*) Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis am Schluss des Aufsatzes.

Wärme nicht zu gewinnen. Die Formel zeigt aber deutlich, dass, wenn die Wärme mit höherer Temperatur T_0 zu- und mit niedrigerer T_u abgeführt wird, die Kompressionsarbeit kleiner als die Expansionsarbeit ist. Freilich müssen noch zwei weitere Zustandsänderungen hinzugenommen werden, die von der höheren zur tieferen Temperatur, bzw. zurückführen, die Carnot so zu leiten vorschlägt, dass dabei keine Wärme zu- oder abgeführt wird. Jede Zufuhr bei niedrigerer als der Höchst-Temperatur würde ja einen «Gefällsverlust» bedeuten. Also müssen es adiabatische Expansionen bzw. Kompressionen sein. Man sieht aus dem p - v Diagramm des so entstandenen Gesamtprozesses (Bild 3b), dass sich eine Netto-Arbeit ergibt. Damit ist der Carnotsche Kreisprozess aufgestellt.

Noch fehlt zwar ein wichtiges Glied, nämlich der Energiesatz, der mit dem Wärmestoff aufräumte und die *Mayer-Jouleschen* Erkenntnisse benützt. — Es ist ein Zeichen für die Genialität Carnots, dass er auch ohne diesen ersten Hauptsatz weitere fundamentale Schlüsse ziehen konnte. Da ist in erster Linie die Einföhrung des umkehrbaren Kreisprozesses zu nennen (Bild 3c). Carnot hat erkannt, dass man seinen motorischen Prozess auch in umgekehrter Richtung betreiben kann — also so, dass Wärme bei tiefer Temperatur aufgenommen und mit einem Arbeitsaufwand L bei höherer Temperatur abgegeben wird. Darauf beruhen bekanntlich die Wärmepumpen bzw. Kältemaschinen, deren Prinzip damit erstmalig aufgestellt wurde. Und weiter folgt nun der so wichtig gewordene Beweis des Satzes, dass die Ausnutzung eines gegebenen Temperaturgefälles durch den Carnot-Prozess auf bestmögliche Weise erfolgt, dass es keinen Nutzen bringt, etwa verschiedene Stoffe als Arbeitsmittel zu verwenden. Es wird dazu eine Kombination von Wärmemotor und Wärmepumpe aufgestellt (Bild 3c). Arbeiten beide nach dem Carnotschen Muster, so bleiben die Wärmemengen der heissen wie auch der kalten Behälter unverändert. Wäre es aber möglich, etwa einen günstigeren motorischen Prozess (zwischen den gleichen Temperaturen) zu finden, so würde dann die



Bild 2. Wasserrad im Onsernone-Tal

8,6 auf 5,7 m X



Bild 1. Nicolaus Sadi Carnot, 1796 — 1832

Wärmepumpe mehr Wärme in den wärmeren Behälter befördern, als zum Betrieb des besser gedachten Motors gebraucht wird. Man würde also ohne sonstigen Aufwand Wärme gewissermassen *von selbst* von tieferer zu höherer Temperatur transportiert haben. Oder wenn man nur so viel Wärme nach oben bringt, als zum Betrieb des hypothetischen besseren Motors benötigt wird, so würde noch etwas Leistung übrig bleiben. Man hätte dann ein Perpetuum mobile. Carnot weiss, dass es so etwas nicht gibt, und

schliesst daraus, dass sein Prozess tatsächlich das Maximum liefert.

Es ist wunderbar zu sehen, wie heute die fortlaufenden Verbesserungen etwa des Dampfturbinenprozesses, mit jedem Schritt eine genauere Annäherung an den Carnot-Prozess ergeben. Ich erinnere nur an die vielstufige Speisewasser-Vorwärmung und die zum Teil schon mehrfache Zwischenüberhitzung. So sind also Carnots Gedanken, die den Zeitgenossen offenbar so abstrakt und unpraktisch vorkamen, dass seine Schrift ein Jahrzehnt lang unerwähnt blieb, doch auch technisch fruchtbar geworden.

Der bekannte Eisenbahn-Ingenieur *E. Clapeyron* gab 1834 eine Abhandlung heraus, die Carnots Gedanken erläuterte und in bessere mathematische Form brachte [2]. Auch er steht noch auf dem Standpunkt des Wärmestoffes. Einige wenige, recht bescheiden anmutende Figuren machten damals auf die Gelehrten einen heute unverstänlich starken Eindruck. Es galt als kühn, physikalische Grössen wie Drücke, Temperaturen und dgl. geometrisch aufzutragen. Den Technikern war dies allerdings nicht neu, hatten sie doch im Wattischen Indikator einen Apparat, der dies sogar automatisch besorgte. Ging also Clapeyron nicht wesentlich über Carnot hinaus, so hatte seine Schrift doch den Erfolg, dass dessen Arbeit überhaupt bekannt wurde.

In den nächstfolgenden Jahren wurden sehr wichtige Fortschritte gemacht. Es traten *Robert Mayer* (1842), *J.P. Joule* (1843) und *H. Helmholtz* (1847) mit dem Energiesatz, dem ersten Hauptsatz, an die Öffentlichkeit. Wenn man die alten Schriften liest, macht es nicht geringe Mühe zu verstehen, warum die Aussage, dass Wärme sich in mechanische oder elektrische Arbeit verwandeln kann und dass

die umgekehrten Prozesse auch möglich sind, vielen Zeitgenossen so revolutionär erscheinen konnte. *Hirn* beschreibt diese Situation drastisch, indem er daran erinnert, dass jahrelang vorher die Ingenieure den *Pronyschen* Zaum benutzten und zusahen, wie bei starken Maschinen erstaunlich grosse Wärmemengen an der Bremse auftraten und das Verbrennen der Bremsbacken nur mit Wasserfluten verhindert werden konnte. Und doch ist tatsächlich keiner von ihnen auf den Gedanken gekommen, dass diese Wärme vielleicht von der vernichteten Leistung des Motors herühren könnte. Die Geschichte der Wissenschaft ist glücklicherweise nicht so blutig wie die der Politik, aber auch sie ist an Ueberraschungen reich.

Es war *Rudolf Clausius* (von 1855 bis 1867 am neu gegründeten Polytechnikum und an der Universität Zürich tätig, Bild 4), der nun die Gedanken von Carnot und Mayer vereinigte. 1850 stellte er den zweiten Hauptsatz auf [3a], den er einige Jahre später [3b] in der Form aussprach: *Wärme kann nicht «von selbst» aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen!* Dieses «von selbst» klang schon damals den an die rationelle Mechanik mit ihren klaren Definitionen Gewöhnten etwas verschwommen, und Clausius hat es dann durch «ohne Kompensation» ersetzt, woraus man ohne weitläufigen Kommentar allerdings auch kaum klüger wird. — Erst mit der Schaffung des Entropiebegriffes kommt die Möglichkeit, den zweiten Hauptsatz exakt auszusprechen. Das griechische Wort selbst: $\eta \tau \rho \omega \pi \eta$ heisst auf deutsch «die Verwandlung»; es tritt zuerst in einem Vortrag von Clausius am 24. April 1865 vor der Naturforschenden Gesellschaft Zürich auf [3d] ¹⁾. Was die Thermodynamik betrifft, stehen wir also hier in Zürich gewissermassen auf klassischem Boden.

Betrachten wir nun den Carnotschen Prozess mit neuen Augen (Bild 5a). Die eintretende Wärmemenge Q_o ist grösser als die austretende Q_u ; die Differenz ist eben die Nutzleistung

$$L = Q_o - Q_u$$

Bei isothermer Expansion oder Kompression folgt aus dem ersten Hauptsatz und der Gasgleichung:

$$Q_o = R T_o \ln \frac{v_2}{v_1}$$

$$Q_u = R T_u \ln \frac{v_3}{v_4}$$

Die beiden Adiabaten verlaufen zwischen gleichen Temperaturen; daraus folgt leicht:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{v_3}{v_4}$$

und damit die wichtige Beziehung für die Beträge

1) Das Wort «Verwandlung» findet sich aber schon in der Arbeit von 1854 [3b].

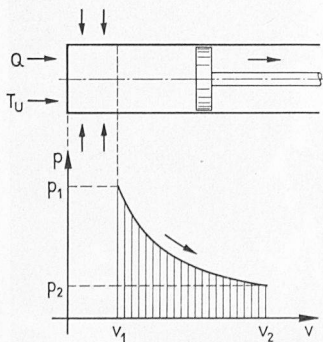


Bild 3a. Isotherme Expansion eines Gases

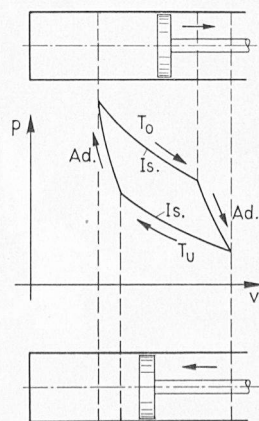


Bild 3b. Erweiterung zum Carnotschen Prozess

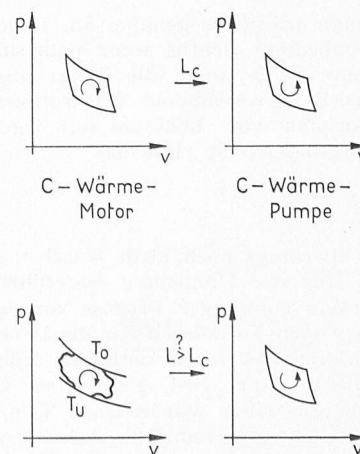


Bild 3c. Umkehrbare Carnot-Prozesse

Ein beliebiger umkehrbarer Kreisprozess kann nicht mehr Leistung geben als der Carnotsche, gleiche Temperaturen und Quantitäten des «Wärmestoffes» vorausgesetzt

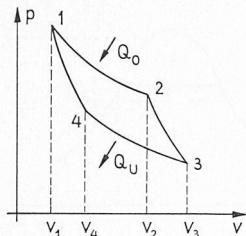


Bild 5a. Kreisprozess nach Carnot-Clausius

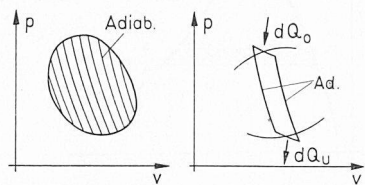


Bild 5b. Aufteilung eines umkehrbaren Kreisprozesses in infinitesimale Carnot-Prozesse

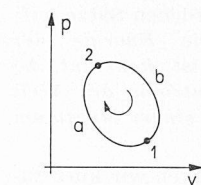


Bild 5c. Das Integral

$$\int_1^2 \frac{dQ_{umk}}{T}$$

ist vom Wege 1 bis 2 unabhängig. Die Entropie ist eine Zustandsfunktion

$$(2) \quad \frac{Q_o}{T_o} = \frac{Q_u}{T_u}$$

oder mit Berücksichtigung der Vorzeichen (+ = Zufuhr, — = Abfuhr)

$$(3) \quad \sum_{o,u} \frac{Q}{T} = 0$$

Die Leistung aber wird:

$$(4) \quad L = Q_o \left(1 - \frac{Q_u}{Q_o}\right) = Q_o \left(1 - \frac{T_u}{T_o}\right) = Q_o \frac{T_o - T_u}{T_o} = Q_o \eta_c$$

η_c wird Carnot-Wirkungsgrad genannt.

Wesentlich ist nun der Uebergang zu beliebigen umkehrbaren Kreisprozessen, der besonders von Zeuner (auch einem «Zürcherer»!) anschaulich dargestellt wurde. Teilt man nämlich den Prozess passend in eine grosse Zahl elementarer Carnot-Prozesse und nimmt statt der Summe das Integral rund herum, so folgt (Bild 5b):

$$(5) \quad \oint \frac{dQ}{T} = 0$$

Wenn dieses Umlaufsintegral null ist, so heisst das auch folgendes (Bild 5c):

$$\text{Da} \quad \oint \frac{dQ}{T} = (a) \int_1^2 \frac{dQ}{T} + (b) \int_2^1 \frac{dQ}{T} = 0$$

ergibt sich unter Umkehrung des Integrationsweges im zweiten Integral

$$(6) \quad (a) \int_1^2 \frac{dQ}{T} = (b) \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

Das einfache Integral ist also vom «Weg» unabhängig. Das bedeutet aber wiederum, dass es eine Zustandsfunktion geben muss, die in jedem Punkt einen bestimmten Wert hat. Diese Zustandsfunktion ist eben die Entropie:

$$(7) \quad S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ_{umk}}{T}$$

welche Formel ganz allgemein, nicht nur für Gase, gilt.

Zwei wichtige Bemerkungen sind hier zu machen:

1. Aus der Ableitung geht hervor, dass man auf diese Weise nur Entropie-Differenzen bestimmen kann. Man muss somit für jeden Stoff willkürlich einen Zustand als mit der Entropie null behaftet annehmen; dann sind die Entropien für andere Drücke und Volumina bestimmt und berechenbar. Man kann für das Integral irgend einen geeigneten Weg wählen und braucht dann im wesentlichen die gemessenen spezifischen und Verdampfungswärmen, um eine Entropietafel aufzustellen. Da der technisch so wichtige Stoff H_2O diesbezüglich ein etwas verwickeltes Verhalten zeigt, so ist eine solche Tafel gegenüber einer formelmässigen Darstellung, wie sie u. a. auch von Clausius und Zeuner versucht wurde, viel bequemer. Aus der Willkür der Festle-

gung des Entropie-Nullpunktes geht nun aber deutlich hervor, dass man die Entropien chemisch verschiedener Stoffe nicht direkt in Beziehung setzen kann. Wenn also chemische Umwandlungen theoretisch behandelt werden sollen, so müssen die Entropie-Unterschiede der Stoffe bekannt sein; d. h. man muss über Clausius hinaus absolute Entropien kennen. Diese hat erst die Quantentheorie zu bestimmen gelehrt. Immerhin gab es in dem Sinne Vorläufer, als *Nernst* 1906 und allgemeiner *Planck* das Theorem aufstellten, dass die Entropien beim absoluten Nullpunkt mit einigen für uns zunächst nicht wesentlichen Einschränkungen gleich null seien. Man hat diese Aussage den *dritten Hauptsatz* der Wärmelehre genannt.

2. Die Zustandsänderungen sind, so wie sie bisher behandelt wurden, reversibel auszuführen. Verletzt man diese Forderung, so gilt nicht mehr die Gleichung (7), sondern es wird

$$(8) \quad \int_1^2 \frac{dQ}{T} < S_2 - S_1$$

d. h. die Entropie-Zunahme (bei Wärmezufuhr) ist grösser als nach der reversiblen Formel. Das geht soweit, dass eine beträchtliche Entropie-Zunahme ohne jede Wärmezufuhr erfolgen kann. Das einfachste Beispiel hierfür ist der Joulesche Versuch (Bild 6), bei dem ein Gas durch ein mit Strömungshindernissen versehenes und wärmeundurchlässiges Rohr strömt. Bei idealen Gasen ändert sich die Temperatur nicht, wie aus dem Energiesatz folgt, wohl aber der Druck und das spezifische Volumen. Dieser Vorgang ist unumkehrbar, obschon keine Energie verlorengeht. Die Entropie-Vermehrung lässt sich rechnen, wenn man einen reversiblen Uebergang vom Anfangs- zum Endzustand annimmt, beispielsweise erst eine isentrope (adiabatische) Expansion unter Arbeitsgewinn längs 1 und 1* und eine Erwärmung bei konstantem Druck von 1* nach 2. Auch ein direkter Weg von 1 horizontal mit Abgabe von Arbeit und Aufnahme von Wärme würde reversibel nach 2 führen. Es ist leicht auszurechnen, dass für die Ueberströmung (ohne Wärmezufuhr, aber mit Reibung) die Entropie-Zunahme sich ergibt zu

$$\Delta S = R \ln \frac{p_1}{p_2}$$

Für nicht-umkehrbare Kreisprozesse ist stets

$$(9) \quad \oint \frac{dQ}{T} < 0,$$

was man als den einfachsten Ausdruck des zweiten Hauptsatzes ansehen kann. — Da nun alle praktischen Kreisprozesse irreversible Elemente enthalten, wächst die Entropie fortwährend, und Clausius stellte deshalb am Schlusse

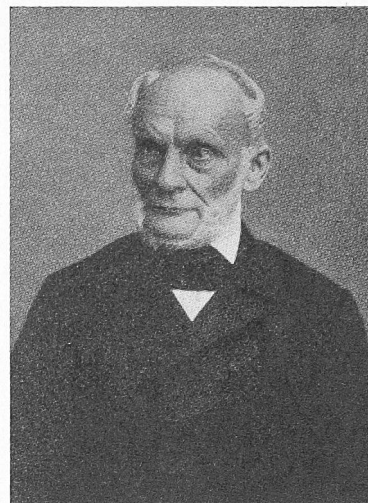


Bild 4. Rudolf Clausius, 1822—1888

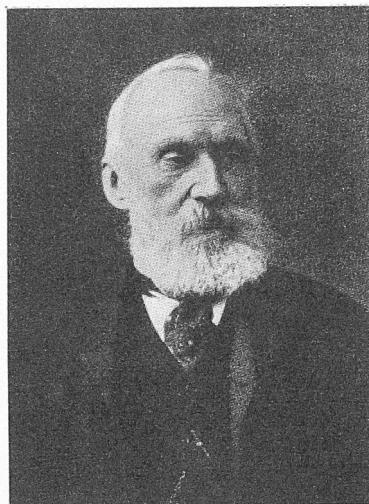


Bild 7. William Thomson (später Lord Kelvin) 1824 — 1907

festigung. Da war es *W. Thomson* (der spätere *Lord Kelvin*, Bild 7), der zuerst eine thermodynamisch saubere Definition gab, indem er nämlich prinzipiell ausführbare Operationen vorschlug, die die absolute Temperatur festzustellen gestatten. Wir erläutern dies kurz am Beispiel der sogenannten *Clapeyronschen Formel*.

Die Grenzkurve, die den feuchten Dampf vom Gaszustand ($x = 1$) und von der reinen Flüssigkeit ($x = 0$) trennt, ist in Bild 8a im p - v und in Bild 8b auch im T - S Diagramm eingetragen. Man denkt sich nun einen infinitesimalen Kreisprozess im feuchten Gebiet reversibel ausgeführt (schraffierte Fläche) und berechnet die Arbeit einmal mechanisch und nach Clausius-Carnot. Man findet:

$$L = (v_1 - v_0) dp = r \eta_c = r \frac{dT}{T}$$

wo r die Verdampfungs- (oder Kondensations-)wärme bedeutet. Daraus folgt die wichtige Clapeyron-Formel:

$$(10) \quad r = (v_1 - v_0) T \frac{dp}{dT}$$

Nun benützt Thomson u. a. diese Formel und schreibt für ein kleines Temperatur-Intervall

$$(11) \quad \frac{\Delta T}{T} = \frac{(v_1 - v_0) \Delta p}{r}$$

Geht man jetzt von irgend einer Temperatur T aus, so liefern kalorimetrische und mechanisch-geometrische Messungen den Unterschied ΔT . Durch schrittweise Weiterführung nach oben und unten wird die ganze T -Skala festgelegt. Bei sehr tiefen Temperaturen kann man ähnliche, auf Clausius-Carnot beruhende Formeln anwenden. Es zeigt sich, dass die Abweichungen etwa von der Wasserstoffgas-Temperaturskala nur klein sind.

Es brauchte einige Zeit, bis alle diese neuartigen Aussagen die Physiker und Techniker überzeugten, und auch heute noch gibt es gelegentlich Leute, die glauben, dass man

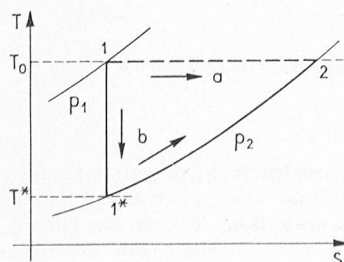
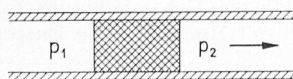


Bild 6. Joules Ueberströmungsversuch. Irreversibel von 1 nach 2. Der Entropie-Unterschied wird auf dem Umweg $1 \rightarrow 1^* \rightarrow 2$ berechnet

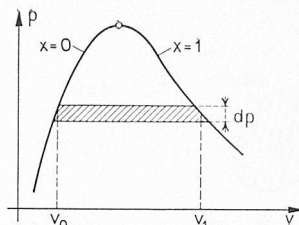


Bild 8a. Clapeyron-Prozess im p - v Diagramm

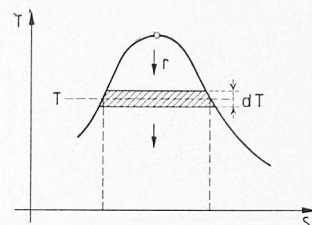


Bild 8b. Clapeyron-Prozess im T - S Diagramm

durch irgendwelche Tricks um den zweiten Hauptsatz herumkommen könne. Ich erwähne aus der früheren Zeit (1863) nur ein geistreiches Gedankenexperiment von *Hirn*, das auf den ersten Blick scheinbar zeigt, dass Wärme sehr wohl «von selbst» von niederer zu höherer Temperatur gehen kann, und somit der zweite Hauptsatz verletzt wäre (Bild 9a). Eine gegebene Gasmasse von der Anfangstemperatur T_0 sei in zwei Zylinder mit gekoppelten Kolben eingeschlossen. Ein Zahnrad mit Gestänge sorgt dafür, dass das Gesamtvolumen konstant bleibt. Wenn der Uebergang vom rechten zum linken Zylinder genügend langsam erfolgt, so ist die Kolbenkraft links und rechts gleich, und für das Ueberschieben des Gases ist also keine äussere Leistung erforderlich. Beim Ueberschieben werde das Gas auf eine konstante Temperatur $T_q > T_0$ erhitzt. Nun ist qualitativ leicht zu übersehen, was geschieht. Da das Gesamtvolumen konstant ist und das Gas erhitzt wird, steigt der Druck in beiden Zylindern an. Die schon übergetretenen Gasmassen werden also dauernd weiter verdichtet und damit auf höhere Temperatur gebracht. Wenn sie übergeströmt sind, sind alle Gasteilchen auf höherer Temperatur als T_q , bis auf das letzte, das gerade noch T_q erreicht. Flüchtlich betrachtet sieht es also so aus, dass mit einer Wärmequelle T_q ohne äussere Arbeitsleistung das ganze Gas «von selbst» auf höhere Temperatur gebracht worden wäre. Clausius hat sogleich den Fehlschluss nachgewiesen, allerdings dann die Rechnung nur pauschal gemacht²⁾. Man kann aber im einzelnen zeigen, dass der zweite Hauptsatz durchaus nicht durchbrochen wird und Temperaturen und Entropien zwar etwas mühsam aber exakt ausrechnen. Es ist eben nicht so, dass der Vorgang «ohne Kompensation» erfolgte, indem nämlich die Wärme an das Gas mit einem Temperaturfall ($T_q > T_0$) gegangen ist, der eine beträchtliche Entropie-Erhöhung verursacht. Die Verdichtungen erfolgen adiabatisch, also ohne Entropievermehrung (Bild 9b).

Bild 9a zeigt³⁾ den Temperaturverlauf in einer Zwischenphase und im Endzustand und Bild 9c die totale Entropievermehrung am Ende. Mit *Stevin* könnte man auch hier sagen: «Wonder en is gheen Wonder».

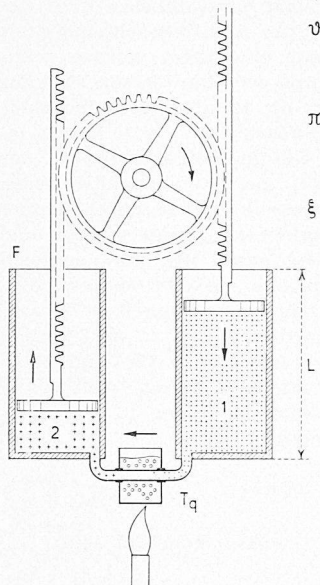
Ich möchte nun nicht auf Anwendungen des Entropiebegriffes in der technischen Thermodynamik eingehen. Sie haben einen wesentlichen Teil der Lebensarbeit *Stodolas* ausgemacht und sind wohl den meisten von Ihnen geläufig⁴⁾. Vielmehr will ich noch einiges sagen über die Grenzen der Clausiusschen Entropiedefinition und über die Weiterentwicklung zur statistischen Entropieerklärung.

Ich greife zunächst ein Problem auf, das schon früh Sorgen gemacht hat: die *Mischungsentropie* und das sogenannte *Gibbs'sche Paradoxon* (Bild 10). Man denke sich einen geschlossenen Raum mit Scheidewand und rechts und links zwei verschiedene Gase, etwa N_2 und O_2 , bei gleichem Druck und gleicher Temperatur. Lässt man die Scheidewand weg, so mischen sich die Gase, ohne dass Arbeit geleistet oder Wärme zu- oder abgeführt werden muss. So leicht dieser Vorgang «von selbst» abläuft, so schwierig ist die Trennung der Gase. Bei der Mischung hat eine Entropievermehrung stattgefunden, die sich mit der Clausiusschen Methode leicht berechnen lässt, falls man sich einen rever-

²⁾ In einem Vortrag auf der Tagung der Schweiz. Naturforschenden Gesellschaft in Samaden 1863 [3 c].

³⁾ Nach Rechnungen von Dipl. Ing. *H. Baumann*.

⁴⁾ Zum Ausbau und zur Verwendung der Entropietafeln hat seinerzeit *P. Osterlag* in sehr anregender Weise beigetragen.



$$\vartheta = \frac{T_q}{T_0}$$

$$\pi = \frac{p}{p_0}$$

$$\xi = \frac{x}{L}$$

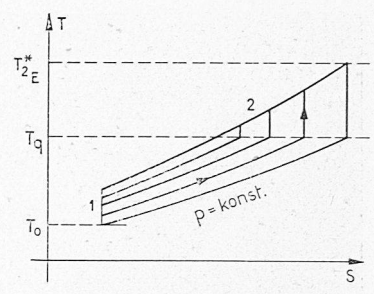
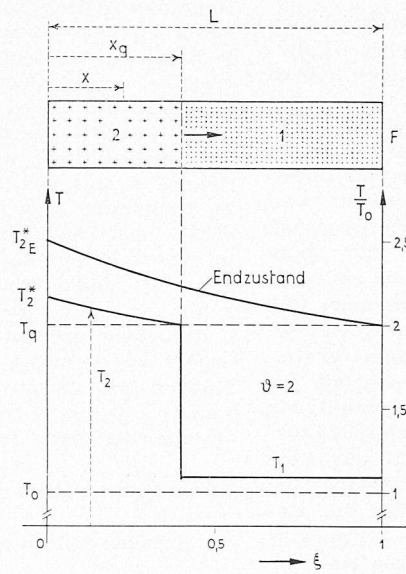


Bild 9b (oben)

Bild 9c (rechts)

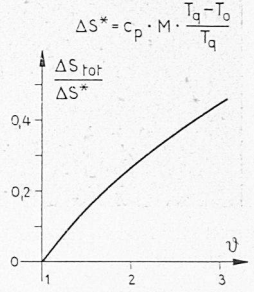


Bild 9. Hirnsches Gedanken-Experiment — Bild 9a. Anordnung und Temperaturverlauf — Bild 9b. Entropie-Diagramm — Bild 9c. Vergrößerung der Entropie von Gas und Wärmebad

siblen Weg denken kann, der zum selben Endzustand führt. Da in der Natur sogenannte semipermeable Wände, die nur Moleküle einer Sorte durchlassen, andere aber nicht, gelegentlich vorkommen, ist es grundsätzlich erlaubt, sich in Gedanken solcher zu bedienen. Wir nehmen links n_1 Mole, rechts n_2 an, Druck und Temperatur seien auf beiden Seiten gleich. Dann muss bekanntlich sein:

$$n_1 : n_2 = v_1 : v_2.$$

Die semipermeablen Kolben werden zunächst in die Ausgangsstellung a-a zusammengestellt. Man lässt sie unter Wärmezufuhr Q isotherm Arbeit leisten, wobei jedesmal nur die nicht durchgelassene Molekülsorte Druckdifferenzen gibt und damit Arbeit leistet. Dann gilt in Anwendung der schon früher benutzten Formeln für die isotherme Expansion:

$$(12) \quad L = Q = RT_0 \left(n_1 \ln \frac{v_1 + v_2}{v_1} + n_2 \ln \frac{v_1 + v_2}{v_2} \right)$$

$$(13) \quad \Delta S = \frac{Q}{T_0} = R \left[n_1 \ln \left(1 + \frac{n_2}{n_1} \right) + n_2 \ln \left(1 + \frac{n_1}{n_2} \right) \right]$$

Wählen wir $n_1 + n_2 = 1$ Mol
 $n_1 = x$
 $n_2 = 1 - x$

so folgt:

$$(14) \quad \frac{\Delta S}{R} = x \ln \frac{1}{x} + (1 - x) \ln \frac{1}{1 - x}$$

welche Funktion bei $x = 1/2$ ein Maximum, nämlich $\ln 2$, hat.

Man sieht aus der Formel, dass die Natur der Gase keine Rolle spielt. Das führt zu einem eigentümlichen Ergebnis, auf das Gibbs [5] 1875 hingewiesen hat. Die Entropie wird nämlich genau so viel wachsen, wenn die beiden Gase sich in ihren Eigenschaften beliebig wenig unterscheiden. In Tat und Wahrheit ist nun die Mischungsentropie im Falle identischer Gase exakt null, da das Wegnehmen des Schiebers überhaupt nichts ändert. Es kommt also nicht auf den Grad, sondern nur auf die Tatsache der Verschiedenheit an. Dieses Alles- oder Nichts-Verhalten weist nun deutlich darauf hin, dass wir es bei der Entropie-Berechnung im Grunde mit Abzählungen zu tun haben, mit Diskontinuitäten, und dies bestärkt uns in der Vermutung, dass das wahre Wesen der Entropie erst zu Tage tritt, wenn wir hinabsteigen in die Welt der Atome, wenn wir also molekulare Statistik treiben.

Die Formel (12) für den reversiblen Mischungsvorgang gilt natürlich auch für die Entmischung; sie liefert uns somit beispielsweise den minimalen Arbeitsaufwand bei der

Isotopentrennung. Rechnet man sich etwa aus, wieviel Energie für die Trennung von 1 kg $U^{235}F_6$ aus einem 0,7 % Gemisch von $U^{235}F_6$ und $U^{238}F_6$ benötigt wird, so erhält man 0,023 kWh.

Es gibt kaum eine bessere Illustration dafür, wie schwierig es ist, den so einfachen Mischungsvorgang rückgängig zu machen, als wenn man den in den Mammut-Trennanlagen von *Oak Ridge*, *Paducah*, *Capenhurst* usw. wirklich benötigten Aufwand betrachtet. Leider gibt es für diesen Fall nämlich keine semipermeablen Kolben. Man muss einen komplizierten Diffusionsprozess mit tausend und mehr Stufen durchführen, der zum allergrößten Teil irreversibel verläuft. Nach ungefähren Angaben werden praktisch für die Trennung eines kg U^{235} nicht weniger als 1,2 Mio kWh verbraucht. Der Wirkungsgrad liegt also in der Gegend von zwei Millionstel Prozent. Da ist es nicht verwunderlich, dass die Anlage Paducah am Ohio wesentlich mehr Strom als die ganze Schweiz verbraucht.

Wenige Jahre nach Aufstellung des Entropiebegriffes hat man versucht, ihn aus den Prinzipien der rationellen Mechanik abzuleiten. Beim ersten Hauptsatz war es nämlich recht gut gelungen, diesen aus dem Satz der lebendigen Kraft, ergänzt durch einen allgemeinen Ansatz für die potentielle Energie zwischen den Molekülen zu erklären, d. h. auf die Mechanik zurückzuführen. Es lag im Zuge der Zeit, alles Geschehen mechanisch zu deuten, und so hat als erster *Ludwig Boltzmann* (Bild 11) im Jahre 1866 versucht, den zweiten Hauptsatz als eine Folgerung des Prinzips der kleinsten

Wirkung abzuleiten [4a] und *Clausius* [3e] hat wenige Jahre später (1871) anscheinend unabhängig einen ähnlichen Weg eingeschlagen. Allein, beide mussten sehr spezielle periodische Bewegungen voraussetzen und erhielten nur gerade das Resultat, dass bei umkehrbaren Kreisprozessen die Entropie sich nicht ändert. Es gelang aber auf diesem Wege nicht, die Entropie-Änderungen bei irgendwelchen irreversiblen Veränderungen zu berechnen.

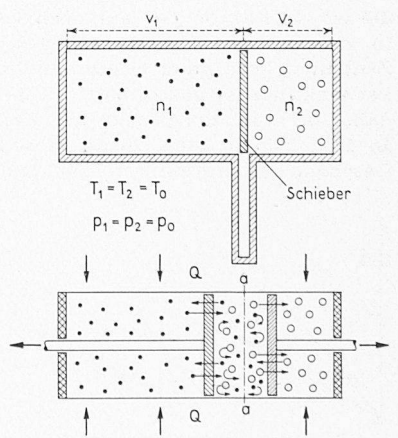


Bild 10. Irreversible (oben) und reversible (unten) Mischung zweier Gase, unten Anwendung semipermeabler Kolben



Bild 11. Ludwig Boltzmann, 1844 — 1906

Durch diesen spärlichen Erfolg wurde Boltzmann auf einen andern Weg gewiesen. Er betrachtete jetzt die Bewegung der Moleküle eines Gases als molekular-ungeordnet und fand 1872 überraschend, dass man mit ganz einfachen und einleuchtenden Annahmen tatsächlich eine Grösse definieren kann (er bezeichnete sie mit H , meinte aber damit das grosse griechische Eta), die (bis auf das Vorzeichen) genau die Eigenschaften der Entropie hat — insbesondere, dass sie ein zeitlich einseitiges Wachstum zeigt [4b].

Zunächst schien dies alles recht natürlich. Allmählich aber regte sich die Kritik, und es folgten Diskussionen, die sich über Jahrzehnte erstreckten und die zeigten, dass in den Annahmen Boltzmanns tiefer gehende Voraussetzungen steckten. — Boltzmann betrachtet die in einem bestimmten Volumen (z. B. 1 cm³) enthaltenen Moleküle und teilt sie in Gruppen je nach Geschwindigkeiten. Da sehr viele Moleküle (Grössenordnung 10²⁰) vorhanden sind, können kontinuierliche an Stelle der in Wahrheit ja diskontinuierlichen Funktionen treten, was die Rechnungen sehr viel übersichtlicher macht.

In einem «Geschwindigkeitsraum» ξ, η, ζ (Abb. 12a) wird ein Element $d\xi d\eta d\zeta$ herausgegriffen und die Zahl der Moleküle, deren Geschwindigkeitspunkte in dieses Element fallen, mit

$$(15) f(\xi, \eta, \zeta, t) d\xi d\eta d\zeta = f d\omega$$

bezeichnet, worin also auch eine zeitliche Abhängigkeit von f enthalten ist. Greift man jetzt zwei Elemente des Geschwindigkeitsraumes $d\omega_1$ und $d\omega_2$ heraus, so wird man für die Zahl der Moleküle mit den Geschwindigkeiten c_1 und c_2 entsprechend setzen dürfen:

$$f_1(\xi_1, \eta_1, \zeta_1, t) d\xi_1 d\eta_1 d\zeta_1 = f_1 d\omega_1$$

$$f_2(\xi_2, \eta_2, \zeta_2, t) d\xi_2 d\eta_2 d\zeta_2 = f_2 d\omega_2$$

Es wird nun vorkommen, dass diese herausgegriffenen zwei Sorten Moleküle zusammenstossen (Bild 12b). Für die Zahl dn der Stösse in der Zeit dt wird der Ansatz gemacht:

$$(16) dn = w f_1 f_2 d\omega_1 d\omega_2 dG dt$$

wo w die relative Geschwindigkeit der beiden Gruppen ist. dG ist ein Faktor, der nur noch verlangt, dass diese Stösse in ganz spezieller Weise erfolgen — nämlich so, dass die Zentrallinie eine ganz bestimmte Lage zu den Geschwindigkeitsvektoren c_1 und c_2 hat (wiederum mit etwas Spielraum, daher dG). Im übrigen ist der Ansatz ein sehr natürlicher. In Bild 12b ist eine solche Stoss-Situation dargestellt, die Geschwindigkeitsvektoren sind im Diagramm 12c aufge-

tragen. Aus den Gesetzen des elastischen Stosses folgt bekanntlich, dass die Komponenten der Relativgeschwindigkeit in Richtung der Zentrallinie gerade umgekehrt werden, während die tangentialen Komponenten erhalten bleiben. Es geht also c_1 in c_1' und c_2 in c_2' über; die Relativgeschwindigkeit bleibt dem Betrage nach unverändert ($w = w'$). Durch jeden solchen Stoss werden die Geschwindigkeitspunkte der Gruppe f_1 aus dem Element $d\omega_1$ geworfen, so dass deren Zahl abnimmt. Man muss aber bedenken, dass durch andere Stösse auch wieder Geschwindigkeiten erzeugt werden, die in den Raumteil $d\omega_1$ fallen. Das kann, wie man sogleich sieht, so erfolgen, dass zwei Teilchen mit den Geschwindigkeiten c_1' und c_2' und der Relativgeschwindigkeit w' ($= w$) und analoger geometrischer Anordnung ($dG' = dG$) gerade wieder zu c_1 und c_2 zurückkehren (Bilder 12c und 12d). Nun ist aber obendrein $d\omega_1' = d\omega_1, d\omega_2' = d\omega_2$, weil ja die Punkte c_1, c_1', c_2, c_2' usw. spiegelbildlich liegen. Daraus folgt dann für die Aenderung von f_1 :

$$(17) \frac{df_1}{dt} = \int (f_1' f_2' - f_1 f_2) w dG d\omega_2$$

Im stationären Fall müssen die f zeitlich konstant sein,

$$\text{also } f_1' f_2' = f_1 f_2$$

und daraus folgt rein mathematisch:

$$(18) f = a e^{-c^2/a^2},$$

das *Maxwellsche* Geschwindigkeitsverteilungsgesetz (für eine Richtung).

Boltzmann geht aber weiter. Eine geniale Eingebung führt ihn dazu, die Funktion

$$(19) H = \int f \ln f d\omega$$

(summiert über den ganzen Geschwindigkeitsraum) zu betrachten. Mit dem obenstehenden Stosszahlansatz folgt, wiederum ohne neue Annahmen, die fundamentale Gleichung:

$$(20) \frac{dH}{dt} = - \frac{1}{4} \int [\ln(f_1' f_2') - \ln(f_1 f_2)] (f_1' f_2' - f_1 f_2) w dG d\omega_1 d\omega_2$$

Die wichtigste Folgerung daraus ist die, dass der Integrand stets positiv ist. Wenn etwa $f_1' f_2'$ grösser als $f_1 f_2$ ist, so ist ja auch die Differenz der Logarithmen positiv, und umgekehrt. H kann also durch die Zusammenstösse nur abnehmen. Für den stationären Fall, Gl. (18), zeigt die Ausrechnung (ohne neue physikalische Annahmen), dass (bis auf eine Konstante) $-H = S$, die Clausiussche Entropie ist. Man kann aber, über Clausius hinausgehend, diese Gleichung für eine verallgemeinerte Definition der Entropie auch ausserhalb des stationären Zustandes verwenden. Das *H-Theorem* sagt dann, dass die Entropie eines Gases in einem gegebenen Volumen bei Nicht-Gleichgewichtszuständen nur zunehmen kann und im stationären Zustand ein Maximum ist. Das ist bei näherer Betrachtung ein höchst seltsames Resultat.

Loschmidt hat sogleich den sogenannten *Umkehrwand* formuliert. Man denke sich ein Gas in einem beliebig speziellen Anfangszustand, z. B. alle Moleküle in der rechten

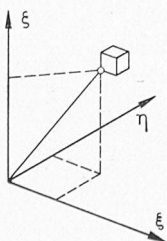


Bild 12a. «Geschwindigkeitsraum»

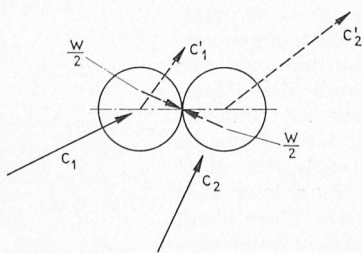


Bild 12b. Direkter Stoss zweier Moleküle (von c_1, c_2 nach c_1', c_2')

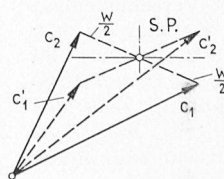


Bild 12c. Diagramme der Geschwindigkeiten vor und nach dem Stoss

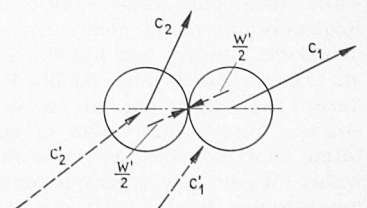


Bild 12d. Inverser Stoss (von c_1', c_2' nach c_1, c_2)

Hälfte eines Behälters. Dann überlasse man es sich selbst: es wird den Raum ganz ausfüllen und im Sinne des H -Theorems immer «normaler» werden. Greifen wir jetzt irgend einen Zeitpunkt heraus und kehren alle Geschwindigkeiten dem Vorzeichen nach genau um. Dann sagen doch die Gleichungen der Mechanik (und andere werden beim Beweis des H -Theorems nicht gebraucht), dass alles weitere in umgekehrter Folge vor sich gehen wird, und das Gas wieder in den speziellen Zustand zurückgehen, H also zu-, die Entropie aber abnehmen muss. Dabei ist nun der Zustand mit umgekehrten Geschwindigkeiten um kein Haar weniger unwahrscheinlich als der andere. Es brauchte sehr viel mehr Zeit, als mir zur Verfügung steht, wenn ich versuchen wollte, die daran anknüpfenden äusserst subtilen Diskussionen hier auch nur zu streifen. Vielleicht genügt es, einen gewissermassen praktischen Gesichtspunkt zu erwähnen. Die umgekehrte Bewegung Loschmidts muss von aussen vollständig ungestört vor sich gehen. Ein einziger «Fehl-schuss» wird die kunstvolle Rückwärtsentwicklung total unterbrechen und wieder zum molekularen Chaos, das dem Stosszahlansatz zu Grunde liegt, führen. Wenn also auch die umgekehrte Bewegung in einem Augenblick gleich wahrscheinlich ist wie die direkte, so ist ein länger dauernder, genau umgekehrter Verlauf innerhalb einer grossen Gasmasse ausgeschlossen.

Etwas anderes ist es, wenn man sehr kleine Gasvolumina betrachtet. Da kann sehr wohl für eine endliche Zeit ein Zustand herrschen, bei dem die «Entropie» abgenommen hat. Solche *Schwankungen* sind tatsächlich beobachtbar und zeigen, dass der zweite Hauptsatz nur bei makroskopischen Systemen den Charakter eines Naturgesetzes hat; generell muss er in den Rang eines Wahrscheinlichkeitsgesetzes gestellt werden (Bild 13).

So war es gegeben, dass man vom festen Schema der rationalen Mechanik mehr und mehr abging und eine Beschreibung anstrebte, die nicht den Einzel-Mechanismus, sondern das statistische Verhalten etwa einer Gasmasse erfassen sollte. Wiederum war es Boltzmann, der voran ging, aber auch Maxwell und Gibbs wären zu nennen.

Boltzmann hat das ursprünglich abgeleitete H -Theorem auf Wahrscheinlichkeitsätze oder besser auf ein statistisches Abzählverfahren zurückgeführt und damit den Weg für die ganze folgenschwere Weiterentwicklung freigemacht [4c] (1877). — In der einfachsten Form lautet es so:

Der «Geschwindigkeitsraum» ξ, η, ζ wird in zahlreiche Zellen vom gleichen Volumen ω eingeteilt. Man soll sich diese zunächst als von endlicher Grösse vorstellen. Nun enthalte etwa die erste Zelle ($v_1\omega$) Geschwindigkeitspunkte, d. h. die Zahl der Moleküle mit der Geschwindigkeit ξ_1, η_1, ζ_1 sei $v_1\omega$, wobei ein durch ω gegebener Spielraum noch toleriert wird. Ebenso seien $v_2\omega$ in der zweiten Zelle, usw. Die Gesamtzahl der Teilchen ist

$$\omega(v_1 + v_2 + v_3 + \dots) = n$$

Jetzt denken wir uns n gegeben und ebenso die v und fragen nach der Zahl Z der Anordnungen, die unter diesen Bedingungen noch möglich sind. Denn wir können ja die n Moleküle auf die Zellen noch in sehr verschiedener Weise verteilen, so wie man p Personen auf s ($> p$) Stühle in mannigfachster Art setzen kann. Haben wir unsere n Teilchen in eine horizontale Reihe geschrieben, so können wir diese bekanntlich auf $n!$ (Fakultät) Weisen umstellen. Nun sollen $v_1\omega$ Teilchen in der ersten Zelle sein. Es wird aber die Reihenfolge der Teilchen in der Zelle nicht vorgeschrieben. Es genügt zu wissen, dass sie drin sind. Somit kann man in der ersten Zelle ($v_1\omega$)! Vertauschungen vornehmen, ohne dass diese einen Einfluss auf die Zahl Z geben. Das gleiche gilt für die zweite, dritte usw. Zelle. Damit wird

die Zahl der massgebenden Anordnungen

$$(21) \quad Z = \frac{n!}{(v_1\omega)!(v_2\omega)! \dots}$$

Jetzt geht Boltzmann zum Logarithmus dieser Zahl über, benützt, da alle Zahlen, deren Fakultät man nimmt, als sehr gross betrachtet werden, die *Stirlingsche* Näherungsformel

$$\ln(a!) = a \ln a - a$$

und findet durch Ausrechnen

$$(22) \quad \ln Z = -\omega(v_1 \ln v_1 + v_2 \ln v_2 + \dots) + C(n, \omega)$$

Damals hat man gewiss nicht ahnen können, dass ω tatsächlich eine *endliche* Grösse aufweist; Boltzmann geht deshalb schliesslich zur Grenze sehr kleiner ω über und macht folgende Zuordnung:

$$\begin{aligned} \omega &\rightarrow d\xi d\eta d\zeta \\ v &\rightarrow f(\xi, \eta, \zeta) \end{aligned}$$

um mit der vorangehenden H -Berechnung übereinstimmende Bezeichnungen zu haben. Die Summe aber wird zum Integral. Dann zeigt sich:

$$\ln Z = - \int f \ln f d\xi d\eta d\zeta = -H$$

Das Integral ist also gerade H , oder bis auf eine Konstante die negative Entropie. Damit findet Boltzmann den wunderbaren einfachen Zusammenhang:

$$(23) \quad S \propto \ln Z$$

Jetzt ist es klar, warum die Entropie im stationären Zustand ein Maximum ist. Dieser ist nichts anderes als ein Zustand, der sich auf die *zahlreichste* Art verwirklichen lässt; er ist der häufigste, oder wie man auch sagt: der wahrscheinlichste. Beim Nullpunkt der Temperatur ordnen sich die Teilchen völlig regelmässig an (fester Körper). Es gibt dann nur *einen* Zustand ($Z=1$), und die Entropie wird gleich null, wie es der dritte Hauptsatz verlangt. Die algebraische Abzählung (Summation statt Integration) ist dem Problem letzten Endes besser angemessen. Man erhält dann den Differenzenquotienten $\Delta H/\Delta t$, und H zeigt einen zackenförmigen Verlauf. *Ehrenfest* [6] hat durch ein Modell-Würfelspiel eine solche « H -Kurve» gewonnen (Bild 13⁵⁾). Von einem extrem unwahrscheinlichen Anfangszustand aus fällt « H » fast gleichmässig auf null (Maximum der Entropie); dann aber werden Schwankungen beobachtet, die dauernd weiter vorhanden sind, und im Prinzip nach allerdings sehr langen Zeiten auch grösser werden können. Freilich sind hier nur 40 Teilchen betrachtet. Bei einem wirklichen Gas mit sehr viel mehr Teilchen sind die Schwankungen praktisch verschwindend klein.

Mit diesem Ergebnis ist der Durchbruch zur modernen Theorie vollzogen. Aber es mussten noch fundamental wich-

⁵⁾ Die Figur ist der vortrefflichen «Einführung in die theoretische Physik», Band II, von Cl. Schäfer, entnommen.

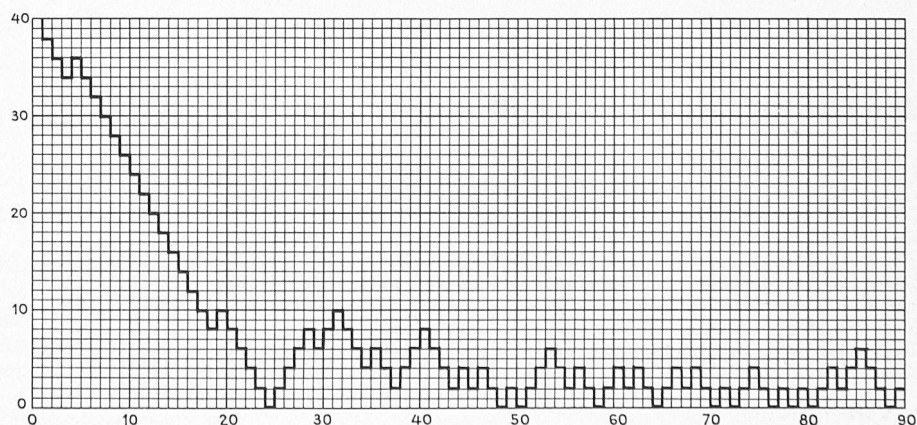


Bild 13. « H »-Kurvenmodell nach Ehrenfest für 40 Teilchen. Abnahme von H (Zunahme der Entropie) aus einem unwahrscheinlichen Zustand. Schwankungen um das Minimum von H (Maximum der Entropie)

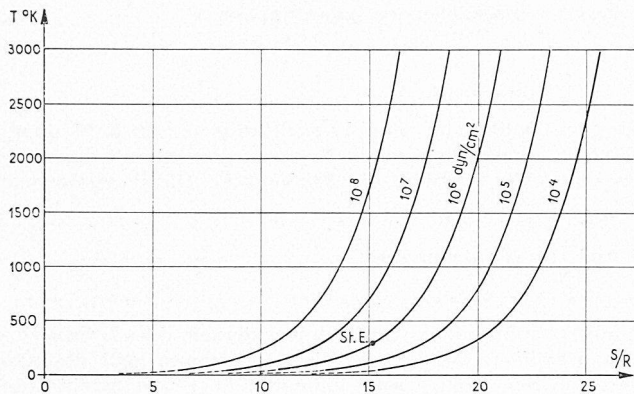


Bild 14. Absolute Entropie von einem Mol Helium ($M = 4$, einatomig) bei verschiedenen Drücken und Temperaturen nach Sackur-Tetrode. Es ist

$$\frac{S}{R} = \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln M + \frac{5}{2} \ln T - \ln p + \ln \left[\left(\frac{2\pi}{N} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{k^2}{h^3} \right]$$

Der Punkt St. E. ist die Standard-Entropie bei $p = 1,01325 \cdot 10^6 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$ und $T = 298,1 \text{ }^\circ\text{K}$ ($t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)

tige neue Erkenntnisse kommen, bevor es gelang, etwa die Entropie eines Gases absolut und auf rationelle Weise zu bestimmen; diese wurden durch die Quantentheorie (später in der Form der Wellenmechanik) gebracht. Der erste wesentliche Punkt (für unser ja sehr begrenztes Ziel) ist, dass diese nun die Zellengröße nicht nur als endlich erkannte, sondern sie auch numerisch festlegte. Um diesen Schritt zu verstehen, kann man sich nach Gibbs statt dem Geschwindigkeitsraum einen sogenannten «Phasenraum» denken, der sehr viele Dimensionen hat (nämlich $6n$), in dem der Mikrozustand des ganzen Gases durch einen Punkt dargestellt ist und zwar sowohl nach der Lage der Moleküle als auch ihrer Geschwindigkeiten, bzw. der hier wichtigeren Impulse ($m\xi, m\eta, m\zeta$). Eine Zelle in diesem Raum hat die physikalische Dimension

$$(\text{Länge})^{3n} \cdot (\text{Impuls})^{3n} = (\text{Impulsmoment})^{3n}.$$

Und jetzt folgt der grosse Schritt, dass man (nach Sackur und Tetrode) als Einheit des Impulsmomentes jene Fundamentalkonstante wählt, die heute die ganze Mikrophysik beherrscht, das Plancksche h :

$$h = 6,625 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec} \quad \left(\text{oder gr} \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right)$$

Unser bisher unbestimmtes ω wird ersetzt durch h^{3n} . Dann kann man schreiben (Planck):

$$(24) \quad S = k \ln Z$$

k ist die sogenannte Boltzmannsche Konstante. Sie hat den Wert:

$$k = \frac{R}{N} = \frac{8,316 \cdot 10^7}{6,025 \cdot 10^{23}} = 1,38 \cdot 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{Grad}}$$

worin R = allgemeine Gaskonstante für 1 Mol
 N = Zahl der Moleküle pro Mol.

Ein zweiter Schritt war notwendig, der seinerzeit zwar intuitiv erkannt, aber nicht verstanden und erst durch die Wellenmechanik erklärt wurde. Man zählt nach Boltzmann nämlich immer noch zu viel Zustände als gleichberechtigt. Es zeigte sich allmählich deutlicher, dass die Atome keineswegs Individuen sind, die man in jedem Fall einzeln aufweisen, numerieren und ständig verfolgen kann. Sie benehmen sich eben nicht immer als Massenpunkte, sondern auch als Wellen, die interferieren können. Es ist beinahe so wie mit echten Zwillingen, die gleich gekleidet und auch sonst ununterscheidbar sein sollen. Wenn man einen trifft, ist man versucht, zu fragen: «Sind Sie es oder sind Sie Ihr Bruder?» Ob dann der eine oder der andere im Zimmer ist, wird man als einen Fall rechnen. — Was hier mehr scherzhaft gesagt ist, stellt sich rechnermässig als die berühmte Division durch $n!$ dar. So gelingt es, absolute Entropien exakt zu rechnen (Bild 14). Damit ist ein Abschluss erreicht, mit dem wir uns begnügen wollen. Weit über das Entropieproblem hinaus kämen wir sonst mitten in die Quantenphysik mit ihren wundersamen neuen Aspekten.

Literaturverzeichnis

- [1] S. Carnot: Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance. Paris, Bachelier 1824. (Deutsch. in Ostw. Klassiker Nr. 37, 1909).
- [2] E. Clapeyron: Sur la puissance motrice de la chaleur. «Journal de l'éc. polytechn.» Bd. 14, p. 153, 1834. (Deutsch in Ostw. Klassiker Nr. 216, 1926).
- [3a] R. Clausius: Ueber die bewegende Kraft der Wärme. Poggendorffs Annalen» Bd. 79, S. 368/97 und 500/24, 1850.
- [3b] — Ueber eine veränderte Form des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie. «Pogg. Ann.» Bd. 93, S. 481/506, 1854.
- [3c] — Ueber einen Grundsatz der mechanischen Wärmetheorie. «Pogg. Ann.» Bd. 120, S. 426/452, 1863.
- [3d] — Ueber verschiedene für die Anwendung bequeme Formen der Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie. «Pogg. Ann.» Bd. 125, S. 353/400, 1865.
- [3e] — Ueber die Zurückführung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie auf allgemeine mechanische Prinzipien. «Pogg. Ann.» Bd. 142, S. 433/461, 1871.
- [4a] L. Boltzmann: Ueber die mechanische Bedeutung des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie. «Wien. Ber.» 58, S. 195/220, 1866.
- [4b] — Weitere Studien über das Wärmegleichgewicht unter Gasmolekülen. «Wien. Ber.» 66, S. 275/370, 1872.
- [4c] — Ueber die Beziehung zwischen dem zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie und der Wahrscheinlichkeitsrechnung, respektive den Sätzen über das Wärmegleichgewicht. «Wien. Ber.» 76, S. 373/435, 1877.
- [5] J. W. Gibbs: On the equilibrium of heterogeneous substances (1875/78). The collected works of J. H. Gibbs, New York, Vol. I, p. 166, 1928.
- [6] P. und T. Ehrenfest: Ueber zwei bekannte Einwände gegen das Boltzmannsche H-Theorem. «Phys. Z.» 8, S. 311/314, 1907.

Zur Theorie der Nassdampfturbine

DK 621.165.621.1.013

Von Prof. Dr. W. Traupel, Zürich

Zusammenfassung. Es wird theoretisch gezeigt, dass die Temperaturverhältnisse in den Grenzschichten der Schaufeln und die dort vor sich gehenden Wärmeübertragungsvorgänge das Einsetzen der Kondensation im unterkühlten Dampf massgebend bestimmen. Auch wenn die Kondensation einmal eingesetzt hat, durchläuft das System Wasser/Dampf nur unter gewissen Bedingungen annähernd die Gleichgewichtszustände, die man üblicherweise voraussetzt.

1. Vorbemerkung

Die Vorgänge in der Nassdampfturbine sind bis heute einer genauen theoretischen Analyse weithin unzugänglich geblieben. In letzter Zeit haben sie indessen im Zusammen-

hang mit den Problemen der Kernkraftwerke erneut an Bedeutung gewonnen. Wenn wir nachfolgend über sie einige Betrachtungen anstellen, so glauben wir, dass dies besonders sinnvoll ist innerhalb dieser Sondernummer zum Gedenken an Aurel Stodola, den Altmeister des Dampfturbinenbaues. Der Autor hatte als ganz junger Ingenieur noch einige wenige Male Gelegenheit, mit Stodola zusammenzutreffen und erinnert sich einer Bemerkung, die dieser nachdenklich in das Gespräch einstreute. Sein Lebenswerk, meinte Stodola, sei unvollendet geblieben, da es ihm nicht gelungen sei, eine wohlfundierte geschlossene Theorie des Nassdampf- teiles der Dampfturbine zu schaffen. In der Tat ist auch