

# Rudolf Clausius vollendet die Thermodynamik

Vor 160 Jahren kombinierte der ETH-Professor Rudolf Clausius alle damals bekannten Zusammenhänge in der Wärmelehre zu einer in sich geschlossenen Theorie, der heute noch unverändert gültigen Thermodynamik. Dabei prägte Clausius den zentralen Begriff der Entropie und stellte diesen Eckpfeiler der Physik in der Vierteljahrsschrift der NGZH vor.

Bei der Gründung der ETH im Jahr 1855 gab Wärme noch Rätsel auf und die entsprechende Theorie enthielt Widersprüche und verschwommene Definitionen (Segrè 1997). So wurde Energie (Kraft  $\times$  Weg) vielfach mit Kraft gleichgesetzt, was in der Bezeichnung Kraftwerk bis heute überlebt hat. Durch die Arbeiten von Mayer, Joule und Helmholtz in den 1840er-Jahren wurde klar, dass Wärme eine Form der Energie ist. Viele Experimente zeigten, dass mechanische Energie in Wärme umgewandelt werden kann und umgekehrt. Das mechanische Äquivalent der Wärme, die in Kalorien gemessen wurde, konnte so bestimmt werden und ergab selbst bei der Umwandlung von elektrischer Energie in Wärme immer denselben Wert, nämlich etwas über 4 Joule pro Kalorie. Damit wurde das unumstössliche Fundament der Physik, die Erhaltung der Energie, zum ersten Mal klar formuliert. Im Rahmen der Thermodynamik spricht man vom ersten Hauptsatz.

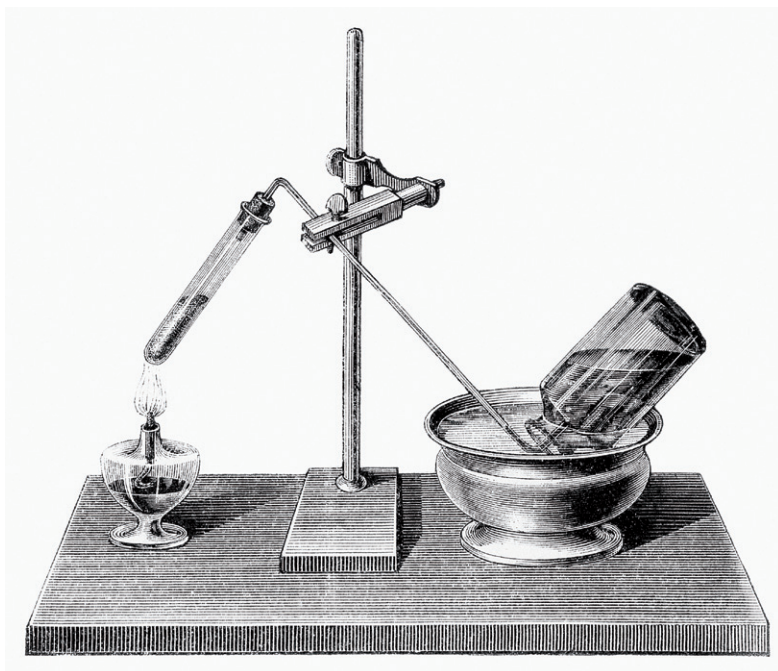
Eine sehr fruchtbare Überlegung des Amateurwissenschaftlers Sadi Carnot wurde 1824 veröffentlicht, jedoch von der Fachwelt kaum wahrgenommen. Carnot interessierte sich für die theoretischen Grundlagen der Dampfmaschine und entwickelte das Konzept der reversiblen zyklischen Maschine. Diese kann in jedem Moment vor oder rückwärts laufen (reversibel) und kehrt nach einigen Schritten exakt in den Ausgangszustand zurück (zyklisch). Carnot konnte durch theoretische Überlegungen beweisen, dass eine solche ideale Maschine einen maximal möglichen Wirkungsgrad hätte. Dies bedeutet, dass keine praktisch realisier-

bare Dampfmaschine mit einer vorgegebenen Wärmemenge mehr mechanische oder elektrische Energie erzeugen kann als diese ideale Maschine. Da der erste Hauptsatz noch nicht bekannt war, ging Carnot fälschlicherweise davon aus, dass die einer Dampfmaschine zugeführte Wärme gleich gross ist wie die abgeführte Wärme. Er stellte sich den Energieumwandlungsprozess analog zu einem Wasserrad vor, das eine höher gelegene Wassermenge aufnimmt und sie in kleinerer Höhe wieder abgibt, wobei Arbeit geleistet wird. Eine ideale Dampfmaschine nimmt eine Wärmemenge  $Q$  mit hoher Temperatur  $T_1$  auf und gibt sie mit einer tieferen Temperatur  $T_2$  wieder ab, wobei Arbeit  $A$  geleistet wird. Trotz der wackeligen Analogie war das Resultat seiner Überlegungen für den Wirkungsgrad  $A/Q$  korrekt:  $A/Q = (T_1 - T_2)/T_1$ . Dieses Resultat gilt heute als eine von vielen Formulierungen des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik.

## Clausius schafft Klarheit

In einer Reihe von Publikationen ab 1854 in den Annalen der Physik tastet sich Clausius schrittweise an eine konsistente Wärmetheorie heran und setzt seinem Werk in seinem Vortrag vom 24. April 1865 bei der Naturforschenden Gesellschaft die Krone auf. Er erklärt dabei zum ersten Mal seinen neuen Begriff der Entropie, der die zentrale Rolle bei einer präzisen Formulierung des zweiten Hauptsatzes spielt. Der Vortrag wurde in einer erweiterten Version in der Vierteljahrsschrift (VJS 10/1, 1865: 1-59) wie auch in den Annalen der Physik veröffentlicht.

Clausius definiert den Entropiezuwachs  $dS$  bei einer reversiblen Wärmezufuhr  $dQ$  bei der absoluten Temperatur  $T$  (in Grad Kelvin = Grad Celsius + 273.15) als  $dS = dQ/T$ . Bei reversiblen thermodynamischen Prozessen ist die Entropie  $S$  eine Erhaltungsgrösse wie die Energie oder die Masse und in abgeschlossenen Systemen kann die Entropie nur zunehmen, bis sie nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes auf einem maximalen Wert verharrt.



Mit Hilfe der Entropie können nicht nur physikalische Prozesse verstanden, sondern auch chemische Gleichgewichte berechnet werden. Die Entropie (Verwandlungsinhalt) und die Energie (Arbeitsinhalt) wurden durch Clausius zu den zentralen Zustandsgrößen der Chemie. Die Energie von Edukten und Produkten sagt, welcher Arbeitsaufwand geleistet werden muss, um eine Reaktion zu ermöglichen. Die Entropie sagt, bei welchen Bedingungen (Druck, Temperatur) die Reaktion in die gewünschte Richtung läuft (die Entropie muss zunehmen). Dabei spielt nicht nur die Entropieänderung in Edukten und Produkten eine Rolle, sondern auch diejenige in der Umgebung, die durch den Austausch von Wärme zustande kommt.

Ideale (d.h. reibungsfreie) mechanische Prozesse erzeugen keine Entropie. Auf dieser Grundlage kann man die beiden thermodynamischen Hauptsätze für eine Dampfmaschine folgendermassen formulieren:

1. Hauptsatz:  $Q_1 = Q_2 + A$
2. Hauptsatz:  $S_1 = S_2 + 0$

$Q_1$  ist die in einem Zyklus zugeführte Wärme,  $Q_2$  die im selben Zyklus abgeführte Wärme und  $A$  ist die in einem Zyklus geleistete mechanische Arbeit (d.h. abgeführte mechanische Energie). Alle diese Größen im ersten Hauptsatz sind unabhängig von der Temperatur. Für  $S_1$  und  $S_2$  ergibt die Definition der Entropie  $Q_1/T_1$  und  $Q_2/T_2$ . Nach Elimination von  $Q_2$  erhält man für den Wirkungsgrad  $A/Q_1 = (T_1 - T_2)/T_1$ , also genau das Resultat, das Carnot gefunden hatte. Man nennt diesen maximal möglichen Wirkungsgrad deshalb Carnot-Wirkungsgrad.

In praktisch realisierbaren Dampfmaschinen sind irreversible Prozesse wie Wärmeleitung und Reibung unumgänglich, weshalb ihre Wirkungsgrade zwei- bis dreimal kleiner sind als der Carnot-Wirkungsgrad. (Beispiele für Wärmekraftmaschinen werden in der Rubrik «Physik im Alltag» behandelt.)

Der neue und abstrakte Begriff der Entropie hat den Zeitgenossen von Clausius etliches Kopfzerbrechen bereitet. Die Forderung

der Theorie, dass bei irreversiblen Vorgängen die Entropie zunimmt, stand im Konflikt mit mechanischen Überlegungen: Würde man bei einem einatomigen Gas alle Geschwindigkeitsvektoren um 180 Grad umdrehen, müsste doch alles rückwärts laufen und demzufolge die Entropie abnehmen. Erst Jahrzehnte später konnte Ludwig Boltzmann den Widerspruch auflösen, indem er den (später auf seinem Grabstein eingemeisselten) Zusammenhang zwischen der Entropie  $S$  und einer Wahrscheinlichkeit  $W$  fand:  $S = k \log W$ . Die Entropie ist demnach proportional ( $k$  ist die Stefan-Boltzmann-Konstante) zum Logarithmus der Wahrscheinlichkeit, dass eine bestimmte Anordnung der Atome zufälligerweise auftritt. Zum Beispiel könnten sich alle Atome eines Gases spontan in der einen Hälfte des Behälters einfinden, wobei die Entropie abnehmen würde. Dies wäre nicht unmöglich, aber unwahrscheinlich: Mit nur einigen hundert Atomen müsste man auf einen solchen Moment länger als das Alter des Universums warten!

Fritz Gassmann

#### LITERATUR

Segrè, E. 1997. Die grossen Physiker und ihre Entdeckungen. Piper München, Zürich. ISBN: 3-492-03950-2.