# Weierstraß-Institut
# für Angewandte Analysis und Stochastik

im Forschungsverbund Berlin e.V.

Preprint ISSN 0946 – 8633


# Geschichten der Thermodynamik und obskure Anwendungen des zweiten Hauptsatzes


Wolfgang Dreyer, Wolf Weiss



submitted: 6th May 1997



Weierstraß-Institut
für Angewandte Analysis
und Stochastik
Mohrenstraße 39
10117 Berlin
Germany
E-Mail: dreyer@wias-berlin.de
weiss@wias-berlin.de



No. 330
Berlin 1997

Edited by
Weierstraß-Institut für Angewandte Analysis und Stochastik (WIAS)
Mohrenstraße 39
10117 Berlin
Germany

Fax: + 49 30 2044975
E-Mail: preprint@wias-berlin.de
World Wide Web: http://www.wias-berlin.de/

*Unserem Lehrer Professor Ingo Müller anläßlich seines 60. Geburtstages zugeeignet*

*Die Wissenschaft sucht nach*
*einem Perpetuum mobile.*
*Sie hat es gefunden:*
*sie ist es selbst.*

Victor Hugo, (1802-1885)

# 1 Zur Historie der Thermodynamik

Die grundlegenden Begriffe der Thermodynamik sind Temperatur, Wärme und Entropie. Diese Größen werden seit langem auch außerhalb der Thermodynamik in intuitiver Weise benutzt, wobei allerdings dann meistens ein Sinn unterstellt wird, der zu einer unfreiwilligen Metamorphose des betreffenden Begriffes führt.

Bevor wir zu einem Parforceritt durch die Historie dieser Begriffe aufbrechen, seien deshalb deren zeitgenössische Interpretationen vorangestellt.

Heutzutage, und zudem auf statistisch mechanischer Grundlage, erscheint alles ganz einfach und klar.

Ein makroskopischer Körper, beispielsweise ein Gas oder ein Stück Eisen oder ein Gummiband, besteht aus mikroskopischen Teilchen, die fortwährend eine mehr oder weniger starke ungeordnete Bewegung ausführen. Im Gas sind es die Atome oder Moleküle, welche den ihnen zur Verfügung stehenden Raum in unregelmäßiger Weise durcheilen. Die Moleküle können dabei schwingen und rotieren. In Eisen sind die Eisenatome zwar in regelmäßiger Anordnung in ein Kristallgitter eingebunden, aber um ihre zugewiesenen Plätze schwingen sie mit veränderlichen Amplituden. Ein Stück Gummi besteht aus langen Ketten, die wiederum aufgebaut sind aus Isoprenmolekülen, welche die Rolle der Kettenglieder spielen und eine makroskopisch unsichtbare ungeordnete Bewegung ausführen, die zu immer neuen Konfigurationen der Ketten Anlaß gibt.

Die mikroskopischen Bauteile eines Körpers, die an der ungeordneten Bewegung teilnehmen, nennen wir Teilchen, unabhängig davon, ob es sich hierbei um Gasatome, Gasmoleküle oder Isoprenmoleküle handelt. Mit diesem Wissen interpretieren wir:

TEMPERATUR: Maß für die mittlere kinetische Energie eines Teilchens.

WÄRME: Synonym für die Gesamtenergie der ungeordneten Bewegung, auch innere Energie genannt.

ENTROPIE: Maß für den Grad der Unordnung der Teilchen.

## 1.1 Temperatur

> *Als ich vor etwa zehn Jahren in der Geschichte der Wissenschaften der königlichen Gesellschaft zu Paris gelesen hatte, der berühmte* AMONTONS *habe mittels eines von ihm erfundenen Thermometers entdeckt, daß Wasser bei einer bestimmten Temperatur koche, hegte ich sogleich den Wunsch, solch ein Thermometer mir selbst anzufertigen, um diese schöne Naturerscheinung meinen Augen vorzuführen und von der Richtigkeit dieses Versuches mich selbst zu überzeugen.*
>
> D. G. FAHRENHEIT, Versuche über den Siedepunkt einiger Flüssigkeiten

Solange wie die statistische Interpretation noch nicht zur Verfügung stand, war die Temperatur ein Maß für *Warm* oder *Kalt*. Wo und wann genau zum ersten Mal *Warm* und *Kalt* mit Hilfe eines Temperaturbegriffs voneinander unterschieden wurden, liegt im Dunkel der Geschichte verborgen. Schon die alten griechischen Philosophen versuchten, das Wesen von *Warm* und *Kalt* zu ergründen. Vermutlich leitet sich der Begriff Temperatur von dem lateinischen Wort Temperamentum ab.

C. Galenus

Es gibt aber hierzu auch eine andere Geschichte [1], wonach der Begriff Temperatur auf den griechischen Arzt CLAUDIUS GALENUS (130-201) zurückgeht. GALENUS maß die Temperatur von erkrankten Gladiatoren mit einer Skala, welche eine Einteilung von acht Stufen (Grade) hatte. Diese Einteilung wurde mit einer Mischung aus kochendem Wasser und Eis "*kalibriert*". Aus dem lateinischen Wort *Temperatura* für Mischen entstand so der Begriff Temperatur.

Gemessen wird die Temperatur eines Körpers durch Kontakt mit einem Thermometer. Die Temperatur des Körpers wird in einem Thermometer mit einem nahezu beliebigen physikalischen Phänomen der Thermometersubstanz korreliert, solange dieses sich nur monoton mit der mittleren kinetischen Energie der Teilchen der Thermometersubstanz ändert. Dies kann unter anderem die Ausdehnung eines Gases oder einer Flüssigkeit sein.

Heutzutage wird, zumindest in der Physik, die Temperatur gemäß der absoluten KELVIN-Skala gemessen. Diese stimmt mit der noch zu besprechenden CELSIUS-Skala bis auf den Nullpunkt überein. Die KELVIN-Skala beginnt bei $0°K = -273.15°C$. Das ist die Temperatur, wo vom mikroskopischen Standpunkt aus keine Bewegung mehr ist, während $0°K$ aus phänomenologischer Sicht derjenige Zustand ist, wo ein Wärmereservoir von jedem anderen Wärmereservoir mit höherer Temperatur beliebig viel Wärme aufnehmen kann.

A. F. Réaumur A. Celsius

Die Konstruktion moderner Thermometer begann im Jahr 1724, als der Danziger Instrumentenbauer DANIEL GABRIEL FAHRENHEIT (1686-1736), einige Jahre später der Adelige RENÉ ANTOINE FERCHAULT DE RÉAUMUR (1683-1757) und schließlich 1742 der schwedische Professor für Astronomie ANDERS CELSIUS (1701-1744) sich unabhängig voneinander bemühten, einen für alle verbindlichen Standard zu schaffen. Zunächst schuf aber jeder der Drei eine eigene Skala und eigene Fixpunkte, die bis heute noch nebeneinander Verwendung finden. Im 16. Jahrhundert gab es allerdings nicht weniger als neunzehn verschiedene Skalen.

Als Thermometersubstanz wählten FAHRENHEIT und CELSIUS Quecksilber, während RÉAUMUR dem Weingeist den Vorzug gab. Zur Festlegung der Skala benutzte FAHRENHEIT drei, CELSIUS zwei, und RÉAUMUR einen Fixpunkt [2].

RÉAUMUR wählte den Grad des frierenden Wassers als Nullpunkt, stellte fest, daß sich Weingeist von *1000 zu 1080* ausdehnte, wenn er sein Thermometer mit kochendem Wasser in Kontakt brachte und teilte den Zwischenraum deshalb auch in 80 Teile ein. Die Reproduzierbarkeit der RÉAUMUR-Skala hängt natürlich von einer präzisen Bestimmung der Alkoholkonzentration im Weingeist ab, und dies war zu RÉAUMURs Zeit kein einfaches Unterfangen. REAUMUR traute offenbar auch deshalb seinen Maßzahlen so wenig, daß er statt diese in $^\circ R$ anzugeben, beispielsweise *von einer den Parisern angenehmen Sommertemperatur* spricht, oder an anderer Stelle sagt er:

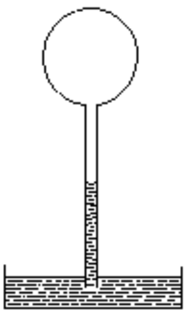
*...Man fand den Wärmegrad der Keller zu 10 1/4 Grad über dem Gefrierpunkt an einem Thermometer, dessen beim künstlichen Gefrieren des Wassers verdichtetes Volumen 1000 betrug, welches Volumen in der Siedehitze des Wassers sich auf 1080 ausdehnte, oder was dasselbe ist, das beim Gefrieren des Wassers auf 1000 reducirte Volumen beträgt 1010 1/4 in den Kellerräumen des Observatoriums.*

Hier hätte kurz und bündig die Angabe 10 1/4 $^\circ R$ ausgereicht. CELSIUS ordnete den Nullpunkt seiner Skala dem kochenden Wasser zu, erklärte den Grad frierenden Wassers zu 100 und teilte den Zwischenraum in 100 Teile ein. Später stellte dann sein Nachfolger am Observatorium in Uppsala die Skala um, so daß nun der Gefrierpunkt bei $0^\circ C$ und der Siedepunkt bei $100^\circ C$ liegt.

O. Römer

Zu welchem Zweck aber benötigte FAHRENHEIT drei Fixpunkte? Hierzu teilt dieser im Jahr 1724 mit [3], daß er die Idee der Konstruktion einer Skala einer Unterhaltung mit dem dänischen Astronom und Bestimmer des Zahlenwertes der Lichtgeschwindigkeit OLE RÖMER zu verdanken habe. RÖMER habe ihm von einem Plan berichtet wie folgt vorzugehen: Anbringung zweier Markierungen, welche die Höhe der Quecksilbersäule kennzeichnen, wenn das Thermometer zunächst in eine Eis-Wasser-Mischung und dann unter die Achsel eines gesunden Menschen gehalten wird. Die Hälfte des so entstandenen Abstandes sollte nun zur Festlegung eines Nullpunktes unterhalb der Eis-Wasser-Markierung angebracht werden. Schließlich plante RÖMER, den Zwischenraum zwischen Null und der Körpertemperatur in 22.5 Grade einzuteilen.

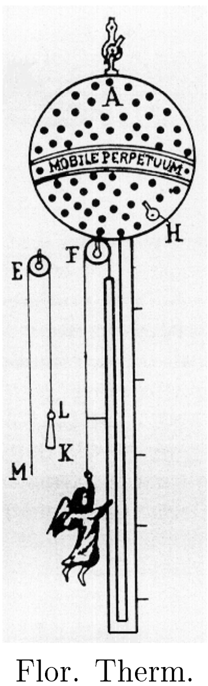
Hier folgte FAHRENHEIT seinem Mentor allerdings nicht. Er unterteilte 1° Römer in vier Teile multiplizierte einige Jahre später mit 16/15 und erhielt so die noch heute bekannten $32°F$ und $96°F$ für die Temperaturen einer Eis-Wasser-Mischung und des Körpers eines gesunden Menschen.



G. Galilei      Gal. Therm.

Aus naheliegenden Gründen überspringen wir die erwähnten weiteren 16 Skalen, die im 16. Jahrhundert im Umlauf waren, und wenden uns dem Ahnherrn der Thermometrie zu. Dies war vermutlich GALILEO GALILEI (1564-1642), welcher im Jahr 1592 das nebenstehend abgebildete Thermometer konstruierte. Es sei dem geneigten Leser überlassen, dessen Funktionsweise zu ergründen, und eventuell zu der Erkenntnis zu kommen, daß dieses Gerät besser als Barometer denn als Thermometer zu verwenden ist.

Wenn wir nach Anwendungsmöglichkeiten der Thermometrie während GALILEIS Wirkungszeit fragen, dann fallen unmittelbar natürlich Medizin und Meteorologie ein. Es gibt aber auch eine weniger profane Anwendung, die allerdings noch nicht hinreichend erforscht ist, so daß es jetzt spekulativ wird.




Flor. Therm.

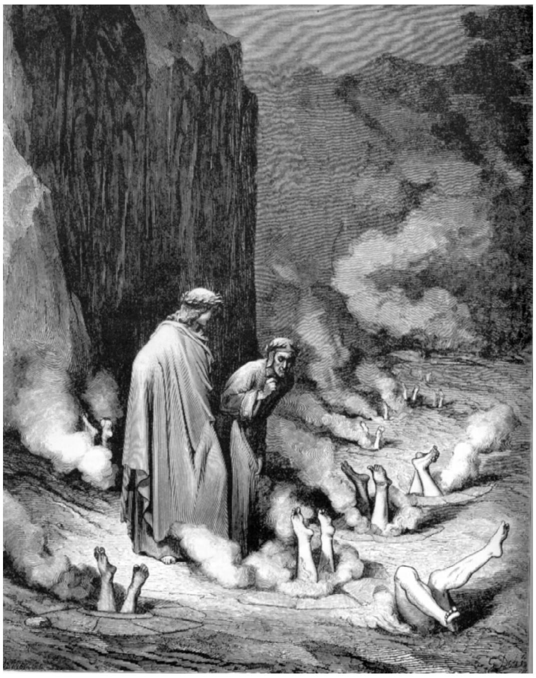
Im Jahr 1588 hat GALILEI im Auftrag der Florentinischen Akademie zwei Vorlesungen über die Quantifizierung von Lage, Gestalt und Größe der Hölle nach DANTE gehalten [4]. Vermutlich ist GALILEI während der hierzu notwendigen geometrischen Berechnungen, die er sehr gewissenhaft ausführte, auch die Frage nach der Temperatur der Hölle durch den Kopf gegangen. Eine Antwort hierauf setzt aber einen empirischen Hinweis voraus, der sich nicht in der Göttlichen Komödie, wohl aber im Buch der Bücher findet. Zur Auswertung desselben wird außerdem ein Thermometer benötigt. Sollte dies der Grund dafür gewesen sein, daß GALILEI einige Jahre später die Konstruktionsvorschrift eines Thermometers mitgeteilt hat?

Der erwähnte empirische Hinweis über die Temperatur der Hölle findet sich in der Tat in der Bibel, denn in der Offenbarung des Johannes erfahren wir im Kapitel 21 Vers 8 [5, 6]:

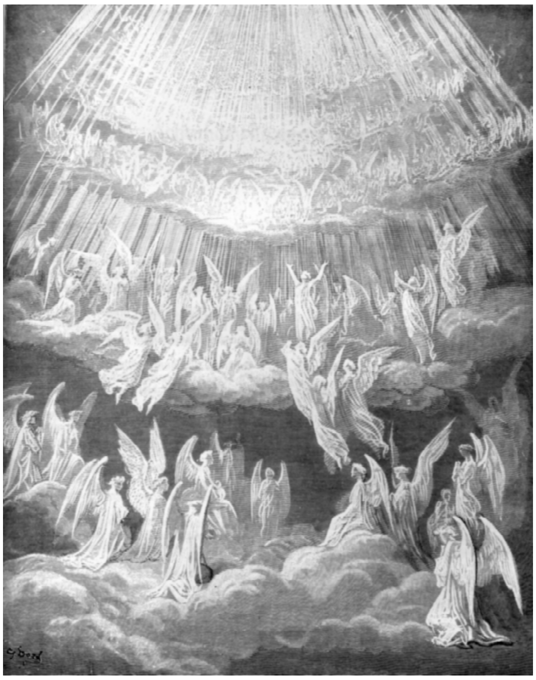
**Der Verzagten aber und Ungläubigen und Greulichen und Totschläger und Hurer und Zauberer und Abgöttischen und aller Lügner, deren Teil wird sein in dem Pfuhl, der mit Feuer und Schwefel brennt das ist der andere Tod.**

Aus heutiger Sicht, und auf der Grundlage der Arbeiten von FAHRENHEIT, REAUMUR und CELSIUS ist das Problem damit gelöst. Die Temperatur von siedendem Schwefel beträgt $444{,}6°C$ und folglich kann die Temperatur der Hölle nicht niedriger sein.

An der Temperatur der Hölle aber auch des Himmels bestand zu damaliger Zeit großes Interesse. Dies findet seinen Niederschlag beispielsweise an einem Florentiner Thermometer, bei welchem ein Engel die Temperatur anzeigt.



Dantes Hölle



Dantes Himmel

In der Tat läßt sich die Temperatur des Himmels ebenfalls mit Hilfe der Bibel abschätzen [7]. In der Luther Ausgabe finden wir bei Jesaja 30.26 [5]:

**Und des Mondes Schein wird sein wie der Sonne Schein, und der Sonne Schein wird siebenmal heller sein denn jetzt, zu der Zeit, wenn der Herr den Schaden seines Volkes verbinden und seine Wunden heilen wird.**

Daraus schließen wir, daß die Strahlungsdichte im protestantischen Himmel $e_H^P$ mit der Strahlungsdichte der Erde $e_E$ wie folgt zusammenhängt

$$e_H^P = (1 + 7)\, e_E. \tag{1}$$

Wenn wir das Stefan Boltzmann $e{\sim}T^4$ Gesetz auch in den himmlischen Sphären als gültig annehmen, so erhalten wir für die Temperatur im protestantischen Himmel

$$T_H^P = 216\ ^oC. \tag{2}$$

Im Himmel der Protestanten ist es also deutlich kälter als in der Hölle. Es bleibt aber noch zu fragen, ob dies auch für den römisch-katholischen Himmel zutrifft. In der hier zutreffenden, durch das zweite vatikanische Konzil autorisierten Bibel findet sich bei Jesaja 30.26 [6]:

**Und das Licht des Mondes wird dem der Sonne gleich sein, das Licht der Sonne aber wird siebenfach wie das Licht von sieben Tagen sein am Tag, da der Herr die Verletzungen seines Volkes verbindet und die ihm geschlagenen Wunden heilt.**

Die Strahlungsdichte im römisch katholischen Himmel $e_H^{RK}$ hängt hiernach mit der Strahlungsdichte der Erde wie folgt zusammen

$$e_H^{RK} = (1 + 7 \cdot 7)\, e_E. \tag{3}$$

Analog erhalten wir für die Temperatur im römisch katholischen Himmel

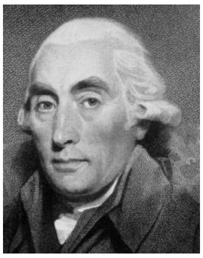
$$T_H^{RK} = 501\ ^oC, \tag{4}$$

und dies ist deutlich heißer als in der Hölle. Es ist uns alledings nicht bekannt, welche Temperatur einem Engel angenehm ist[1].

## 1.2 Wärme und Energie

*Das Gebiet der Wissenschaften*
*ist bereits übergroß genug,*
*und daher ist eine Erweiterung*
*desselben keineswegs wünschenswert.*

Anonymer Mathematiker an Julius Robert Mayer.



J. Black

Bereits seit dem Jahr 1760 beschäftigte sich der schottische Chemiker Joseph Black (1728-1799) mit der Bestimmung und Quantifizierung von Wärmemengen, also mit der Frage, wieviel Wärme, zu jener Zeit ein unbekanntes Etwas, wird benötigt, um die Temperatur eines Körpers auf eine gegebene Gradzahl zu erhöhen.

Black führte seine Untersuchungen unbeeindruckt von der Tatsache durch, daß in jenen Jahren eine gegebene Gradzahl nur eine subjektive Temperaturangabe war. Trotzdem konnten bereits viele qualitative Aussagen gemacht werden. So wunderte sich Black beispielsweise darüber, daß ein Eis-Wasser-Gemisch trotz kontinuierlicher Wärmezufuhr seine Temperatur erst dann erhöht, nachdem alles Eis geschmolzen ist.

Joseph Black ist auch der Urheber der Begriffe *Wärmekapazität* und *latente Wärme*, wodurch natürlich auf suggestive Weise impliziert wird, daß Wärme ein in bestimmter Menge in Körpern vorhandener Stoff ist. Die Benennung Wärmekapazität konstatiert Blacks Standpunkt, daß Körper die Fähigkeit besitzen, den Wärmestoff in sich zu speichern. Und so unterstützten Blacks Begriffsbildungen didaktisch die zu seiner Zeit bereits vorhandene Wärmestofftheorie [8].

Diese Theorie war ein nicht zutreffender Vorläufer des Energieerhaltungssatzes und aus dem Wunsche einiger Chemiker und Mediziner entstanden, die Gesamtheit unterschiedlichster Erscheinungen der Chemie zu systematisieren.

G. E. Stahl

Formuliert wurde die Wärmestofftheorie im Jahr 1718 von Georg Ernst Stahl (1660-1734). Stahl war bis 1710 Professor für theoretische Medizin an der Universität zu Halle und ab dieser Zeit dann Leibarzt des preußischen Königs Friederich Wilhelm I.

Die Wärmestofftheorie postuliert in kurzen Worten:

*Wärme ist eine masselose Flüssigkeit, die weder erzeugt noch vernichtet werden kann, sondern gegebenenfalls von einer Stelle zu einer anderen Stelle fließt.*

Entstanden war diese Vorstellung im Zusammenhang mit Oxidations- und Reduktionsreaktionen. So glaubte Stahl, daß die durch Verbrennung von Schwefel entstehende schweflige Säure ein seines '*brennbaren Prinzips*', eben des Wärmestoffs,

[1] Beispielsweise darf bei einem Feuchtegrad von 0.01 die Lufttemperatur in einer Sauna 136 $^oC$ betragen, und trotzdem beträgt die Körpertemperatur nur 40 $^oC$.

beraubter Schwefel sei. Der masselose Wärmestoff wurde *Phlogiston* und später auch *Kalorik* genannt. Besonders deutlich wird diese Anschauung an der einfachen Reaktion

$$2Na + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow Na_2O. \tag{5}$$

Dies beschreibt in der heutigen Interpretation die Verbrennung von Natrium zu Natriumoxyd. Demgegenüber deutet die Phlogistontheorie diesen Vorgang wie folgt:

$$\text{Mehrstoff } Na \rightarrow \text{ Reinstoff } Na_2O + \text{ entweichendes } \textit{Phlogiston}. \tag{6}$$

M. A. P. & A. L. Lavoisier

Es war der französische Chemiker und Steuereintreiber ANTOINE LAURENT LAVOISIER (1743-1794), welcher das Phlogiston in sein System der Elemente aufnahm; gleichberechtigt neben Stoffen wie Schwefel und Quecksilber. Basierend auf seiner Autorität wurde die Wärmestofftheorie in der Folge zu einer unumstößlichen Doktrin.

Aus heutiger Sicht, wo wir beispielsweise wissen, daß Licht aus masselosen Teilchen besteht, erscheint der erste Teil der Doktrin als mutige Vision.

Er ist aber genauso falsch wie der zweite Teil, was in diesem Fall bereits LAVOISIERS Zeitgenosse GRAF RUMFORD (1753-1814) feststellen konnte, als dieser sich zeitweise mit dem Bau von Kanonen beschäftigte. Im Jahr 1798 bemerkte GRAF RUMFORD in einer Münchener Kanonengießerei beim Aufbohren der Kanonenrohre, daß man einem Körper unbegrenzt Wärme entziehen kann, wenn nur der Bohrer stumpf genug ist. GRAF RUMFORD erahnte auch bereits die zutreffende Charakterisierung des Begriffes Wärme, wonach gilt:

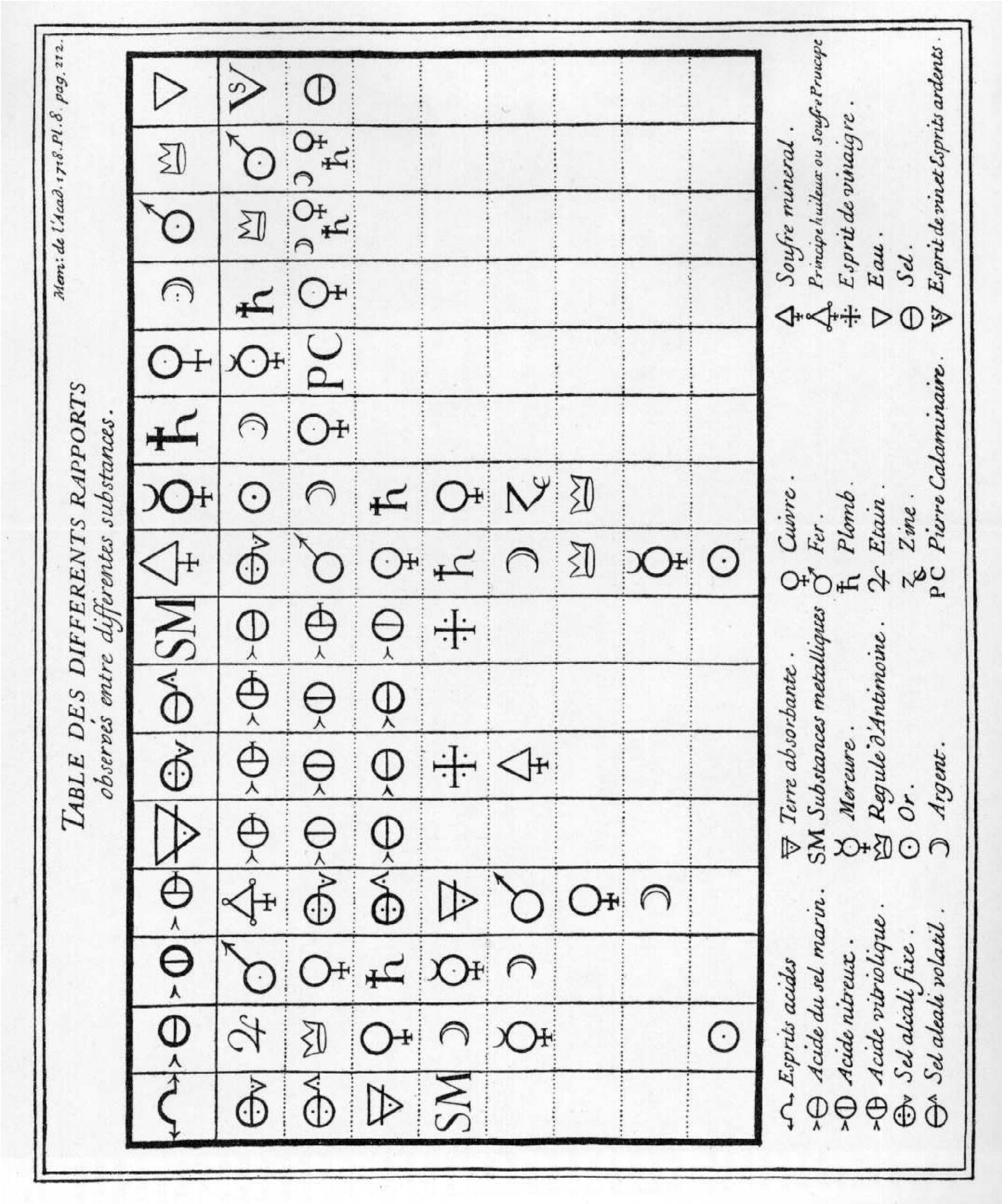
Graf Rumford

*Wärme ist eine Form der ungeordneten Bewegung der atomaren Bauteile eines Körpers.*

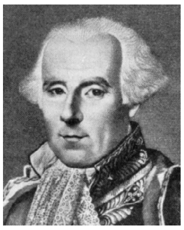
Aber auch LAVOISIER war spätestens seit 1777 aufgrund der nun erkannten Rolle des Sauerstoffs bei Verbrennungsvorgängen bekannt, daß die Phlogistontheorie unhaltbar geworden war. Vermutlich hat er seine frühere Propagierung derselben mit Schmach empfunden, und inszenierte deshalb gemeinsam mit seiner Frau MARIA ANNA PIERETTE LAVOISIER (1758-1836) die Farce einer öffentlichen Anklage gegen STAHLS Phlogistontheorie, welche abschließend von Madame LAVOISIER in der Rolle der Opferpriesterin dem Feuer übergeben wurde. Vermutlich war RUMFORD dieser wissenschaftliche Sieg nicht ausreichend. Er heiratete nämlich später die Witwe LAVOISIERS. Dieser war mittlerweile während der französischen Revolution infolge seines Zweitberufes als Steuereintreiber hingerichtet worden. Im nachhinein bedauerte RUMFORD diese Heirat jedoch.

| | *Noms nouveaux.* | *Noms anciens correſpondans.* |
|---|---|---|
| *Subſtances ſimples qui appartiennent aux trois règnes & qu'on peut regarder comme les élémens des corps.* | Lumière | Lumière. |
| | Calorique | Chaleur.<br>Principe de la chaleur.<br>Fluide igné.<br>Feu.<br>Matière du feu & de la chaleur. |
| | Oxygène | Air déphlogiſtiqué.<br>Air empiréal.<br>Air vital.<br>Baſe de l'air vital. |
| | Azote | Gaz phlogiſtiqué.<br>Mofete.<br>Baſe de la mofete. |
| | Hydrogène | Gaz inflammable.<br>Baſe du gaz inflammable. |
| *Subſtances ſimples non métalliques oxidables & acidifiables.* | Soufre | Soufre. |
| | Phoſphore | Phoſphore. |
| | Carbone | Charbon pur. |
| | Radical muriatique. | Inconnu. |
| | Radical fluorique | Inconnu. |
| | Radical boracique | Inconnu. |
| *Subſtances ſimples métalliques oxidables & acidifiables.* | Antimoine | Antimoine. |
| | Argent | Argent. |
| | Arſenic | Arſenic. |
| | Biſmuth | Biſmuth. |
| | Cobolt | Cobolt. |
| | Cuivre | Cuivre. |
| | Etain | Etain. |
| | Fer | Fer. |
| | Manganèſe | Manganèſe. |
| | Mercure | Mercure. |
| | Molybdène | Molybdène. |
| | Nickel | Nickel. |
| | Or | Or. |
| | Platine | Platine. |
| | Plomb | Plomb. |
| | Tungſtène | Tungſtene. |
| | Zinc | Zinc. |
| *Subſtances ſimples ſalifiables terreuſes.* | Chaux | Terre calcaire, chaux. |
| | Magnéſie | Magnéſie, baſe du ſel d'Epſom. |
| | Baryte | Barote, terre peſante. |
| | Alumine | Argile, terre de l'alun, baſe de l'alun. |
| | Silice | Terre ſiliceuſe, terre vitrifiable. |

Das Periodensystem von Lavoisier (1789).




System der Elemente (Verwandtschaftstafel) nach ETIENNE-FRANCOIS GEOFFRY, der Ältere aus dem Jahre 1718, welche das Phlogiston als *schwefeliges Prinzip* enthält [8].


P. S. Laplace


J. B. Fourier

Durch öffentliche Verbrennung war die Phlogistontheorie aber nicht zu besiegen. Sie diente weiter dem Grafen Pierre Simon de Laplace (1749-1827) zur Ableitung einer trotzdem zutreffenden Formel für die Schallgeschwindigkeit [9]. Ferner gründete Jean Baptiste Joseph Baron de Fourier (1768-1830) seine heute noch technisch bedeutsame Theore der Wärmeleitung auf das Phlogiston [10], und Nicolas Leonard Sadi Carnot (1796-1832) machte die Phlogistontheorie zur Grundlage seines berühmten Satzes über die maximal erzielbare Arbeit einer Wärmekraftmaschine [11].

Erst 1842 begann der erkennbare Niedergang der Phlogistontheorie, die nun durch das Prinzip von der Erhaltung der Energie abgelöst wurde.

Drei Männer leisteten diese Tat:

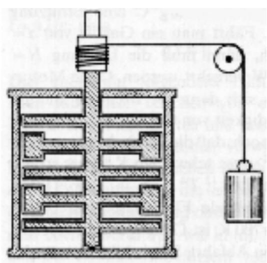

R. J. Mayer

Der Heilbronner Wundarzt Robert Julius Mayer (1814-1878) badete seine Erkenntnisse zum Energieerhaltungssatz in einem tiefen Sprachsee sybillinischer Begriffe, und hatte dennoch als Erster die umfassendste und klarste Einsicht in die Äquivalenz aller nur erdenkbaren Energieformen, zu denen beispielsweise mechanische Energie, Wärmeenergie, chemische Energie und insbesondere physiologische Energie gehören. Zur Illustration des Mayerschen Duktus einige Zitate:
*Ex nihilo nil fit. Nil fit at nihilum.*
*Kräfte sind Ursachen. Die Wirkung ist gleich der Ursache. Die Wirkung der Kraft ist wiederum Kraft.*

In Mayers Worten lautet der Energieerhaltungssatz:
*... die Erschaffung oder die Vernichtung einer Kraft* [Energie] *liegt außer dem Bereiche menschlichen Denkens und Wirkens.*

Der Zusammenhang zwischen Wärme und mechanischer Arbeit wird durch das mechanische Wärmeäquivalent angegeben. Das Wärmeäquivalent legt fest, um wieviel Meter eine Masse von 1g hochgehoben werden kann, wenn hierzu diejenige Energie zur Verfügung steht, die benötigt wird um die Temperatur von 1g Wasser um $1°C$ zu erhöhen. Mayer bestimmte durch kalorimetrische Messungen diese Höhe zu 367m [12].


J. P. Joule


Joules Kalorimeter

Mayers Zahlenwert für das mechanische Wärmeäquivalent wurde verbessert durch den englischen Privatgelehrten James Prescott Joule (1818-1889), der mittels genauer Messungen die Wärmemengen bestimmt hat, welche bei Reibung des Wassers in dem abgebildeten Gefäß dann entstehen, wenn das Wasser durch ein nach Art der Turbine konstruiertes Rad in Bewegung gesetzt wird [13].[2] Joule erkannte die Universalität des Energieerhaltungssatzes durch sorgfältige experimentelle Untersuchung der Beziehung zwischen elektrischer Stromwärme und der mechanischen Energie, die zur Erzeugung des elektrischen Stromes aufzuwenden

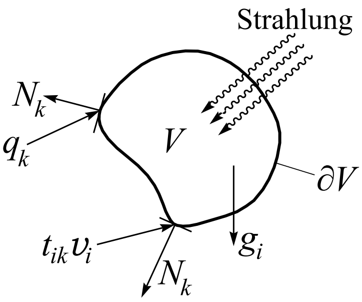
[2]Der exakte Wert des Wärmeäquivalentes beträgt nach heutigen Messungen 4.18 J, womit ein Gramm Masse um 455.3 m hochgehoben werden kann.

ist.

MAYERs Hauptarbeiten wurden 1842 und 1845 publiziert. JOULE faßte seine Resultate 1847 endgültig zusammen, und in diesem Jahr erschien auch eine Arbeit des preußischen Militärarztes HERMANN V. HELMHOLTZ (1821-1894) mit dem Titel *Über die Erhaltung der Kraft* [14].

H. v. Helmholtz

In dieser Arbeit betrachtet HELMHOLTZ zunächst ein System von Massenpunkten, die er über Zentralkräfte miteinander wechselwirken läßt und leitet noch einmal den seit langem bekannten Energiesatz der analytischen Mechanik her. Anschließend allerdings diskutiert HELMHOLTZ Phänomene, für die es in der analytische Mechanik keinen Energieerhaltungssatz gibt. Hierzu gehören der Stoß inelastischer Körper, sowie Wärmeerzeugung durch Reibung als auch durch elektrischen Strom. HELMHOLTZ ist klar, daß hier der feste Boden der analytischen Mechanik verlassen werden muß und zunächst nur phänomenologisch argumentiert werden kann. Nach einer solchen Diskussion spricht dann auch HELMHOLTZ das universelle Prinzip von der Erhaltung der Energie aus.




Zur Erläuterung der zeitgenössischen Form des Energieerhaltungssatzes betrachten wir den nebenstehend abgebildeten Körper, der in seinem Volumen $V$, welches begrenzt wird von der Oberfläche ∂V, die Energie $E$ enthält. Der Energieerhaltungssatz sagt:

$$\frac{dE}{dt} = \textit{Leistung der Kräfte} + \textit{Wärmezufuhr} \tag{7}$$

Die Energie $E$ wird aufgeteilt in innere Energie $U$, womit die Gesamtenergie der ungeordneten Bewegung der atomaren Teilchen des Körpers gemeint ist, und in die kinetische Energie, die mit der makroskopisch mittleren Geschwindigkeit $v_i$ eines Massenelementes $\varrho dV$ gebildet wird. $\varrho$ bezeichnet die Massendichte.

Der Körper erleidet an seiner Oberfläche Flächenkräfte, dargestellt durch das Skalarprodukt aus dem Spannungstensor $t_{ik}$ und der Flächennormalen $N_k$. Er kann Energie durch eine äußere Kraft $\varrho dV g_i$ gewinnen, die direkt an den Massenelementen im Innern angreift, beispielsweise die Schwerkraft. Der Körper kann außerdem Energie durch Wärmeleitung an seiner Oberfläche aufnehmen oder abgeben, dargestellt durch das Skalarprodukt aus dem Wärmeflußvektor $q_k$ und der Flächennormalen. Schließlich kann der Körper Wärme durch Strahlung $\varrho dV r$ aufnehmen. Die Strahlung wirkt, wie die Schwerkraft, direkt im Innern eines Körpers. In dieser Ausführlichkeit lautet der Energieerhaltungssatz [15]

$$\frac{d}{dt}\left(U + \int\limits_V \frac{\varrho}{2} v^2 dV\right) = \oint\limits_{\partial V} t_{ik} v_i N_k dA + \int\limits_V \varrho g_i v_i dV - \oint\limits_{\partial V} q_k N_k dA + \int\limits_V \varrho r dV. \tag{8}$$

Wenn wir nun die kinetische Energie und sowohl die Strahlung als auch die Schwerkraft vernachlässigen, außerdem annehmen, daß der Spannungstensor auf der Oberfläche durch einen überall gleichen Druck $p$ gemäß $t_{ik} = -p\delta_{ik}$ dargestellt werden kann, und schließlich die Wärmezufuhr durch Wärmeleitung abkürzen durch $\dot{Q} = -\oint q_k N_k dA$, dann reduziert sich der Energieerhaltungssatz auf die einfache Form

$$\dot{Q} = \frac{dU}{dt} + p\frac{dV}{dt}. \tag{9}$$

In dieser Gestalt heißt der Energieerhaltungssatz auch *1. Hauptsatz der Thermodynamik.*

An dieser Stelle wollen wir den Bogen zu einem Aspekt der Phlogistontheorie schlagen, der sich hier vortrefflich demonstrieren läßt: Hierzu nehmen wir an, daß die innere Energie und der Druck in materialabhängiger Weise von der Temperatur $T$ und vom Volumen $V$ gemäß $U = \hat{U}(T,V)$ und $p = \hat{p}(T,V)$ abhängen. Wir erhalten somit eine Darstellung des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik wie sie, abgesehen von der Schreibweise, auch von allen Phlogistonikern des 19 Jahrhunderts benutzt wurde:

$$\dot{Q} = C_V\frac{dT}{dt} + \Lambda_V\frac{dV}{dt} \quad \text{mit} \quad C_V = \frac{\partial U}{\partial T} \quad \text{und} \quad \Lambda_V = \frac{\partial U}{\partial V} + p. \tag{10}$$

$C_V$ und $\Lambda_V$ heißen *Wärmekapazität* und *latente Wärme.* In der Phlogistontheorie wurde nun angenommen [16], daß es eine Funktion $H_V(T,V)$ gibt, so daß gilt

$$C_V = \frac{\partial H_V}{\partial T} \quad , \quad \Lambda_V = \frac{\partial H_V}{\partial V} \quad \text{und deshalb} \quad \dot{Q} = \frac{dH_V}{dt}. \tag{11}$$

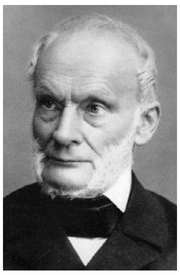
Der 1. Hauptsatz wird hierdurch zu einem Erhaltungssatz für den Phlogistonstoff, dessen Menge durch die Funktion $H_V$ beschrieben wird. Kalorimetrische Messungen zeigen aber, daß dies falsch ist.

## 1.3 Entropie

*In den Kreis der Symbole des Niederganges gehört nun vor allem die Entropie, bekanntlich das Thema des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik.*

O. SPENGLER, Der Untergang des Abendlandes

S. Carnot



R. Clausius

Eingeführt wurde die Entropie im Jahre 1865 ganz unspektakulär durch den Hochschullehrer RUDOLF JULIUS EMMANUEL CLAUSIUS (1822-1888) als Hilfsgröße zur Beurteilung der Effektivität von Wärmekraftmaschinen. Dies war aber bereits der Endpunkt der Entwicklung der klassischen Form des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik. Begonnen hatte diese Entwicklung viele Jahre vorher durch die im Jahr 1824 erschienene Arbeit *Betrachtungen über die bewegende Kraft des Feuers und die zur Entwicklung dieser Kraft geeigneten Maschinen* [11]. Der Verfasser ist NICOLAS LEONARD SADI CARNOT (1796-1832), ein ehemaliger Offizier der Napoleonischen Armee, der nach seinem Austritt aus der Armee das Leben eines Privatgelehrten führte.

Durch das theoretische Studium der in diesen Jahren immer häufiger eingesetzten Dampfmaschinen erkannte CARNOT deren ungenügende Ausnützung der zugeführten Wärme. Er sagt:

*Trotz der manigfaltigen Arbeiten über die Wärmekraftmaschinen, trotz des befriedigenden Zustandes, zu dem sie gegenwärtig gelangt sind, ist ihre Theorie doch sehr wenig fortgeschritten und die Versuche zu ihrer Verbesserung sind fast nur vom Zufall geleitet.*

Und etwas später fährt er fort: *um das Princip der Erzeugung von Bewegung durch Wärme in seiner ganzen Allgemeinheit zu betrachten, muss man es sich unabhängig von jedem Mechanismus und jedem besonderen Agens vorstellen; man muss Ueberlegungen durchführen welche ihre Anwendungen nicht nur auf Dampfmaschinen haben, sondern auf jede denkbare Wärmemaschine, welches auch der angewandte Stoff sei, und in welcher Art man auf ihn einwirkt.*

Diese Überlegungen beginnt CARNOT mit der wichtigen Erkenntnis:

*... genügt es zur Gewinnung bewegender Kraft nicht, Wärme hervorzubringen: man muss sich auch Kälte verschaffen; ohne sie wäre die Wärme unnütz.*

In diesem Sinne betrachtet CARNOT einen warmen Körper mit der Temperatur $T_O$ und einen kalten Körper mit der Temperatur $T_U$. Als orthodoxer Phlogistoniker nimmt CARNOT natürlich an, daß die Wärme $Q_+$, die den warmen Körper verläßt in gleicher Menge als $Q_-$ in den kalten Körper eintritt, und bei diesem "Fall" von Heiß nach Kalt Arbeit leistet, ohne sich selbst zu verbrauchen. Er sagt:

*Die Erzeugung von bewegender Kraft ist daher bei den Dampfmaschinen nicht sowohl auf einen wirklichen Verbrauch des Wärmestoffs zurückzuführen, sondern auf seinen Übergang von einem heissen Körper zu einem kalten.*

Dies ist eine Folge der Phlogistonerhaltungsgleichung $(11)_3$ woraus in einem Kreisprozeß folgt

$$Q_+ + Q_- = 0. \tag{12}$$

Obwohl dies falsch ist, erkennt CARNOT vollkommen richtig:

*Die bewegende Kraft der Wärme ist unabhängig von dem Agens, welches zu ihrer Gewinnung benutzt wird, und ihre Menge wird einzig durch die Temperaturen der Körper bestimmt, zwischen denen in letzter Linie die Überführung des Wärmestoffes stattfindet.*

An anderer Stelle schreibt er

*... das Maximum an bewegender Kraft, welches sich aus der Anwendung des Dampfes ergiebt,* [ist] *gleichzeitig das Maximum der bewegenden Kraft, welches sich durch jedes beliebige Mittel erzielen läßt.*

Dies gilt unter der Bedingung

*... dass an den zur Gewinnung von bewegender Kraft aus Wärme benutzten Körpern keine Temperaturänderung stattfindet, welche nicht durch eine Volumenänderung bedingt ist.*

CARNOT spricht hier von dem speziellen Kreisprozeß, den wir heute CARNOT-Prozeß nennen, und der so geführt wird, daß die Wärme $Q_+$ des Feuers isotherm auf das Arbeitsmedium, den Dampf, übertragen wird, und auch isotherm im Kondensator abgeführt wird. In diesem Fall ist die Ausnutzung der zugeführten Wärme maximal und unabhängig vom Arbeitsmedium. In moderner Schreibweise besagt dies

$$A_{\circlearrowleft} = f\,(T_O, T_U)\,Q_+, \quad \text{wo} \quad f \quad \text{eine universelle Funktion ist.} \tag{13}$$

Kein anderer Prozeß, der auch zwischen $T_O$ und $T_U$ läuft, leistet mehr Arbeit $A_{\circlearrowleft}$ als ein CARNOT-Prozeß liefern würde.

Viele Jahre nach dieser bahnbrechenden Erkenntnis CARNOTs nimmt RUDOLF CLAUSIUS 1850 dessen Gedanken wieder auf und ersetzt zunächst die Phlogistonformel $Q_+ + Q_- = 0$ durch

$$Q_+ + Q_- + A_{\circlearrowleft} = 0. \tag{14}$$

CLAUSIUS suchte außerdem nach einem einfachen Phänomen, auf welches sich die Maximaleigenschaft eines CARNOT-Prozesses und die Aussage (13) gründen läßt. Er fand es in dem Naturgesetz [17]:

*das (...) Wärme (...) überall das Bestreben zeigt, vorkommende Temperaturdifferenzen auszugleichen und also aus den wärmeren Körpern in die kälteren überzugehen.*

Vier Jahre später zeigt CLAUSIUS, daß in CARNOT-Prozessen nicht $Q_+ + Q_- = 0$ gilt, sondern [18]

$$\frac{Q_+}{T_O} + \frac{Q_-}{T_U} = 0. \tag{15}$$

CLAUSIUS macht sich auch erneut Gedanken über das grundlegende Prinzip, das er nun wie folgt ausspricht:

*Die Wärme kann nicht von selbst aus einem kälteren in einen wärmeren Körper fließen.*

Offensichtlich ist CLAUSIUS aber der Begriff "*von selbst*" nicht pointiert genug, so daß er eine Verdeutlichung für notwendig hält:

*Die hierin vorkommenden Worte "von selbst", welche der Kürze wegen angewandt sind, bedürfen, um vollkommen verständlich zu sein, noch einer Erläuterung, welche ich in meinen Abhandlungen an verschiedenen Orten gegeben habe. Zunächst soll darin ausgedrückt sein, dass durch Leitung und Strahlung die Wärme sich nie in dem wärmeren Körper auf Kosten des kälteren noch mehr anhäufen kann. ... Ferner soll der Satz sich auch auf solche Prozesse beziehen, die aus mehreren verschiedenen Vorgängen zusammengesetzt sind, wie z.B. Kreisprocesse ... Durch einen solchen Process kann allerdings (...) Wärme aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übertragen werden; unser Satz soll aber ausdrücken, dass dann gleichzeitig mit diesem Wärmeübergange aus dem kälteren in den wärmeren Körper entweder ein entgegengesetzter Wärmeübergang aus einem wärmeren in einen kälteren Körper stattfinden oder irgend eine sonstige Veränderung eintreten muss, welche die Eigenthümlichkeit hat, dass sie nicht rückgängig gemacht werden kann, ohne ihrerseits, sei es unmittelbar oder mittelbar, einen solchen entgegengesetzten Wärmeübergang zu veranlassen. Dieser gleichzeitig stattfindende entgegengesetzte Wärmeübergang oder die sonstige Veränderung, welche einen entgegengesetzten Wärmeübergang zur Folge hat, ist dann als* ***Compensation*** *jenes Wärmeüberganges von dem kälteren zum wärmeren Körper zu betrachten, und unter Anwendung dieses Begriffes kann man die Worte "von selbst" durch die Worte "ohne Compensation" ersetzen, ...*

Nach diesem Gewaltakt einer Präzisierung dauerte es noch einmal 11 Jahre, bis CLAUSIUS durch Einführung der *Entropie*, für sein nun bereits in dreifacher Ausführung vorhandenes Prinzip, eine zufriedenstellende mathematische Form fand.

CLAUSIUS betrachtete hierzu mehrere Wärmereservoire, die mit einem System Wärme austauschen, und hierbei mechanische Arbeit leisten [20]. Wenn wir seine Betrachtungen auf den in der Abbildung zum Energiesatz gezeichneten Körper anwenden und außerdem keine Strahlung betrachten, die CLAUSIUS auch nicht berücksichtigt hat, überträgt sich sein Resultat wie folgt: Dem Körper wird eine neue Größe $S$ zugeordnet, die CLAUSIUS *Entropie* nannte. Wenn der Körper auf seiner Oberfläche überall die gleiche (absolute) Temperatur $T$ hat, dann lautet der von CLAUSIUS ausgesprochene Satz in moderner mathematischer Formulierung

$$\frac{dS}{dt} \geqq \frac{\dot{Q}}{T}. \tag{16}$$

Falls der Prozeß, der zu einer Veränderung der Entropie führt rückgängig gemacht werden kann, also *reversibel* ist, dann gilt hier das Gleichheitszeichen, andernfalls ist der Prozeß *irreversibel* und die Änderung der Entropie ist größer als es die rechte Seite der Ungleichung besagt. Dies ist die Urform des *2. Hauptsatzes der Thermodynamik.*

Wenn Strahlung berücksichtigt werden soll muß obige Ungleichung modifiziert werden. Die explizite Form des Strahlungsterms kann auf verschiedene Weise motiviert werden[3], und führt letztlich zu

$$\frac{dS}{dt} \geqq \frac{\dot{Q}}{T} + \int\limits_V \frac{\varrho r}{T} dV. \tag{17}$$

Ist der Körper adiabat abgeschlossen, also Wärme weder durch Leitung noch durch Strahlung aufnehmen bzw. abgeben kann, dann impliziert der zweite Hauptsatz die Aussage:

*Die Entropie eines adiabaten Körpers kann nicht abnehmen.*

Insbesondere sagt CLAUSIUS [20]:

1. *Die Energie der Welt ist konstant.*
2. *Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu.*

CLAUSIUS erkannte also, daß der zweite Hauptsatze nicht nur für die Konstrukteure von Wärmekraftmaschinen bedeutsam ist, sondern darüber hinaus eine ungeheure Aussage macht über die zeitliche Entwicklung der Dinge im größten adiabaten Körper den wir kennen, dem Universum [20]:

*Der Wärmetod des Universums ist unausweichlich!*

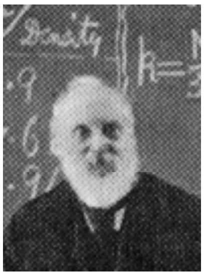
O. Spengler

Diese für fortschrittsgläubige Menschen so überaus entsetzliche Feststellung barg natürlich Brisanz. In den Köpfen von Philosophen und in den Disputierstuben der sonstigen kulturellen Welt brach ein Sturm los, und für eine gewisse Zeit wurde den Konstrukteuren und den Naturwissenschaftlern der zweite Hauptsatz entrissen. Die ursprünglich simple Aussage über die Flußrichtung der Wärme wurde in immer neue Formen gegossen und lautete schließlich bei OSWALD SPENGLER [21, 22]:

*Das Weltende als Vollendung einer innerlich notwendigen Entwicklung – das ist die Götterdämmerung; das bedeutet also, als letzte, als irreligiöse Fassung des Mythos, die Lehre von der Entropie.*

[3] I. MÜLLER hat 1978 eine sehr elegante Methode zur Ableitung des Strahlungsterms vorgelegt [19].

Aber auch unter den Naturwissenschaftlern waren der zweite Hauptsatz und seine Implikationen nicht unumstritten, und so kam es auch hier zu neuen Formen, die aber faßbarer als Spenglers Version sind.



Lord Kelvin

Bereits im Jahre 1851 schrieb der schottische Physiker Lord Kelvin of Largs (1824-1907), als er noch den schlichten Namen William Thomson trug [23]:

*It is impossible, by means of inanimate material agency, to derive mechanical effect from any portion of matter by cooling it below the temperature of the coldest of the surrounding objects.*

Thomson gibt auch erstmalig die Formel des universellen Wirkungsgrades $e_C$ eines Carnot-Prozesses an, der zwischen der oberen Temperatur $T_O$ und der unteren Temperatur $T_U$ abläuft:

$$e_C = 1 - \frac{T_U}{T_O}. \tag{18}$$

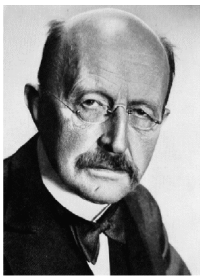
Eine Konsequenz von Thomsons Axiom ist

$$e < e_C, \tag{19}$$

für die Wirkungsgrade $e$ aller Prozesse, die zwischen $T_U$ und $T_O$ ablaufen und keine Carnot-Prozesse sind. Hierzu erklärend sagt Thomson [23]:

*If this axiom be denied for all temperatures, it would have to be admitted that a self-acting machine might be set to work and produce mechanical effect by cooling the sea or earth, with no limit but the total loss of heat from the earth and sea, or, in reality, from the whole material world.*

Dies wäre dann ein Perpetuum mobile zweiter[4] Art!



C. Caratheodory M. Planck

Max Born (1882-1970), eine Ikone der Göttinger Physik, waren obige Konstrukte nicht ästhetisch genug, und so inspirierte er den Mathematiker Constantin Caratheodory (1873-1950), sich dem Problem ohne Bezug auf Wärmekraftmaschinen zu nähern. Caratheodory ersetzte daraufhin Kelvins Axiom durch das Folgende [24]:

*In jeder beliebigen Umgebung eines willkürlich vorgeschriebenen Anfangszustandes gibt es Zustände, die durch adiabatische Zustandsänderungen nicht beliebig approximiert werden können.*

Der deutsche Physiker und Entdecker der nach ihm bekannten Konstante, Max Planck (1858-1947), kritisierte hieran, daß die experimentelle Überprüfbarkeit des Axioms von Caratheodory im Vergleich zu den Clausius-Kelvin-Prinzipien viel schwieriger zu realisieren sei. In diesem Zusammenhang bietet Planck seine Version des zweiten Hauptsatzes an [25]:

*Die Wärmeerzeugung durch Reibung ist irreversibel.*

[4] Ein Perpetuum Mobile zweiter Art wandelt Wärme vollständig in Arbeit um und verletzt somit den zweiten Hauptsatz. Ein Perpetuum Mobile erster Art verletzt den ersten Hauptsatz, da es mehr Energie liefert als es aufnimmt.

Wir sehen, daß vermutlich die Zahl der möglichen Alternativen zu CLAUSIUS' Prinzip nahezu identisch ist mit der Zahl der hieran interessierten Wissenschaftler. Wichtig aber ist, daß zumindest die fünf aufgeführten Alternativen immer zu der Ungleichung (16) führen. CARATHEODORYs Axiom betrifft allerdings nur adiabate Körper [24].

Mit CLAUSIUS' Formulierung des zweiten Hauptsatzes und der Auflistung möglicher Alternativversionen haben wir die Chronologie der Ereignisse etwas durcheinander gebracht. Denn CLAUSIUS' Prinzip entstammt dem Jahr 1850. Die Entropie und somit Gleichung (16) wurde von ihm aber erst im Jahr 1865 eingeführt, während KELVINs Prinzip bereits 1851 formuliert wurde. CARATHEODORYs Arbeit entstand 1909 und PLANCKs Kritik nebst seiner Alternativversion sind aus dem Jahr 1926.

Es sei hier abschließend noch angemerkt, daß der Wärmetod des Universums bereits implizit in FOURIERs berühmter Differentialgleichung über die raumzeitliche Entwicklung der Temperatur aus dem Jahr 1822 enthalten ist [10].


J. C. Maxwell


L. Boltzmann

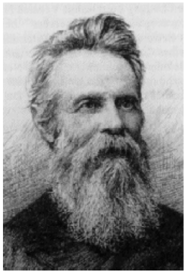
Jetzt aber begeben wir uns in die Jahre 1871 und 1872. JAMES CLERK MAXWELL (1831-1879), der als Privatgelehrter auf dem Landgut seiner alten schottischen Familie lebte, und der Hochschullehrer für mathematische Physik LUDWIG BOLTZMANN (1844-1906) veröffentlichten ihre bahnbrechenden Arbeiten zur molekularen Konstitution der Körper und zur statistischen Interpretation von Temperatur, Energie und Entropie. Beiden Gelehrten war klar geworden, daß der Makrozustand eines Körpers, der beispielsweise durch Temperatur und Energie gegeben ist, aus Sicht seiner atomaren Bestandteile viele Realisierungen hat.

LUDWIG BOLTZMANN bewies für Gase das $H$-Theorem, welches das Wachstum der Entropie beinhaltet. Seinen Beweis gründete BOLTZMANN auf eine statistische Interpretation der Entropie [27], wonach diese als Maß für den Grad der Unordnung der atomaren Bausteine eines Körper aufzufassen ist. Mathematisch ausgedrückt schreiben wir

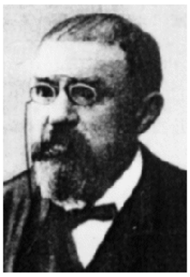
$$S = k_B \ln W. \tag{20}$$

$k_B = 1,38062 \cdot 10^{-23} J^\circ K^{-1}$ ist eine universelle Konstante, die *Boltzmannkonstante*, und $W$ bezeichnet die Zahl der möglichen mikroskopischen Realisierungen eines gegebenen Makrozustandes. In dieser Form stammt (20) von PLANCK und ist trotzdem BOLTZMANNs Epitaph.

Durch das $H$-Theorem war somit erneut bewiesen worden, daß der Wärmetod des Universums unausweichlich ist, und hierdurch wurden die noch andauernden Diskussionen und Spekulationen über diesen Gegenstand erneut angefacht. Darüber hinaus begründete BOLTZMANN durch die Art seiner Beweisführung eine neue Walstatt. Jetzt waren es vor allem Mechaniker und Mathematiker, die sich mit BOLTZMANN erbitterte Gefechte lieferten, denn schließlich war durch die statistische Interpretation die Determiniertheit der mechanisch begründeten Naturgesetze bedroht.



J. Loschmidt



H. Poincaré

F. Nietzsche

Maxwell etablierte zwecks Überlistung des Prinzips, *wonach Wärme nicht von selbst aus einem kälteren in einen wärmeren Körper fließen kann,* ein Wesen mit außergewöhnlichen Fähigkeiten, welches bereits kurz nach seiner Geburt *Maxwells Dämon* genannt wurde. Joseph Loschmidt (1821-1895) formulierte den *Umkehr-* und Henri Poincaré (1854-1912) den *Wiederkehreinwand*, und Friedrich Nietzsche (1844-1900) griff in die Debatte ein [50, 28, 29].

Der Umkehreinwand besagt: Die molekularen Prozesse sind zeitlich umkehrbar. Mit anderen Worten: Sie sind symmetrisch in der Zeit. Fazit: Es kann kein Entropiewachstum geben, wodurch nämlich eine Asymmetrie in der Zeit entstehen würde.

Der Wiederkehreinwand besagt: Wird ein mechanisches System einmal angestoßen, dann kommt es im Laufe der Zeit beliebig oft in unmittelbare Nachbarschaft seines Anfangszustandes zurück. Fazit: Dies widerspricht dem zweiten Hauptsatz, der die Annäherung eines abgeschlossenen Systems an einen Gleichgewichtszustand mit maximaler Unordnung erzwingt.

Hierzu sagt Nietzsche:

*Kann der Mechanismus der Consequenz eines Finalzustandes nicht entgehen, so ist damit der Mechanismus widerlegt.* Weiter führt er aus: *...Wenn die Welt als bestimmte Größe von Kraft und als bestimmte Zahl von Kraftcentren gedacht werden darf- und jede andere Vorstellung bleibt unbestimmt und folglich unbrauchbar- so folgt daraus, daß sie eine berechenbare Zahl von Combinationen im großen Würfelspiel ihres Daseins durchzumachen hat. In einer unendlichen Zeit würde jede Combination irgendwann einmal erreicht sein; mehr noch, sie würde unendliche Male erreicht sein...*

Und dies ist Poincarés Wiederkehreinwand, ausgedrückt in den intuitiven Worten eines Philosophen. Beide Einwände wurden bereits von Boltzmann widerlegt [30]. Zum Umkehreinwand erwidert er insbesondere [31]:

*Ja es ist klar, dass jede einzelne gleichförmige Zustandsvertheilung, welche bei einem bestimmten Anfangszustande nach Verlauf einer bestimmten Zeit entsteht, gerade so unwahrscheinlich ist wie eine einzelne noch so ungleichförmige Zustandsvertheilung, ... Nur daher, dass es viel mehr gleichförmige als ungleichförmige Zustandsvertheilungen gibt, stammt die grössere Wahrscheinlichkeit, dass die Zustandsvertheilung mit der Zeit gleichförmig wird.*

Zum Wiederkehreinwand lassen sich sogar explizite Rechnungen durchführen. Diese besagen, daß es in der Tat eine Wiederkehr gibt, aber selbst ein einfaches System, das aus nur einhundert Atomen besteht, benötigt hierzu $10^{10}$ mal länger als unser Universum vermutlich besteht. Wir kommen hierauf zurück. Der Wiederkehreinwand sollte deshalb im Rahmen einer Naturbeschreibung als widerlegt betrachtet werden. Dies hat wahrscheinlich auch die Majorität der Naturwissenschaftler so gesehen. Aber zunächst nicht Max Planck, der zu jener Zeit mit sich einen furchtbaren Kampf über die Beibehaltung oder den Verzicht auf die ihm lieb gewordene axiomatisch-thermodynamische Auffassung des zweiten Hauptsatzes ausführte [32].

E. Zermelo

Bis etwa zum Jahr 1900 lehnte PLANCK die statistische Interpretation des zweiten Hauptsatzes energisch ab, und ließ hierüber ab 1896 durch seinen Assistenten ERNST ZERMELO (1871-1951) einen unfruchtbaren Stellvertreterkrieg gegen BOLTZMANN führen [32]-[36].

Die Auseinandersetzungen über diese Dinge nahmen allerdings zur Jahrhundertwende wieder ab, aber nicht nur weil die Beteiligten einen Konsens gefunden hatten, so benötigte PLANCK BOLTZMANNs Interpretation der Entropie zur Ableitung seines berühmten Strahlungsgesetzes, vielmehr trat Ruhe auch durch natürlichen Ausfall der Disputanten ein. Die Konstrukteure von Wärmekraftmaschinen konnten die Entropie endlich wieder ungestört nutzen. Es trat nun auch eine neue Gruppe von Spezies auf, welche die nächste Epoche des zweiten Hauptsatzes einleiteten: Die Materialwissenschaftler.

Diese erkannten, daß der zweite Hauptsatz sehr konkrete Aussagen über das Verhalten der unterschiedlichsten Materialien machen kann. Beispielsweise erklärt er, warum sich Gummi bei Erwärmung zusammenzieht, während sich Eisen hierbei aber ausdehnt. Auch Prozessen, die auf den ersten Blick nichts mit der Ausbreitung von Wärme zu tun haben, wird durch den zweiten Hauptsatz diktiert wie sie ablaufen müssen. So ist die Osmose, d.h. die Fähigkeit des Wassers in Pflanzen entgegen der Schwerkraft nach oben zu steigen, eine Folge des zweiten Hauptsatzes [37].

Eine weitere Problemklasse ist die Folgende: Manchmal hat ein Materialwissenschaftler zur Beschreibung irgendeines Materials ein System von Differentialgleichungen aufgestellt, das mehrere Lösungen hat. Entropie und der zweite Hauptsatz wählen in diesem Fall häufig aus, welche der möglichen Lösungen vom Material wirklich angenommen wird [38].

Es könnte jetzt der Eindruck entstanden sein, daß Entropie und zweiter Hauptsatz nach den anfänglichen Turbulenzen wichtige und facettenreiche Hilfsmittel in Naturwissenschaft, Technik und Mathematik geworden sind, deren Anwendbarkeit und Gültigkeit keiner Diskussion mehr bedarf. Zum allergrößten Teil ist dem auch so. Trotzdem gibt es weiterhin erregte Debatten hinsichtlich der Anwendbarkeit in einigen Nischen, in denen exotische Materialien beheimatet sind.

Aber auch über dem Haus der universellen Gültigkeit des zweiten Hauptsatzes ziehen in neuerer Zeit vereinzelt dunkle Wolken auf. Diese entstammen der Beschäftigung mit schwarzen Löchern, welche höchstwahrscheinlich die exotischsten Materialien im Universum sind. Die noch nicht vollständig beantwortete Frage lautet hier: Ist die Schwerkraft Träger von Entropie?

Aber auch alltägliche Probleme führen unter Umständen zu erneuten Diskussionen über die Gültigkeit oder die Anwendbarkeit des zweiten Hauptsatzes.

Kein ernstzunehmender Forscher zweifelt natürlich an der Gültigkeit der Ungleichung (16). Es ist nur so, daß diese Ungleichung ebenso wie der Energieerhaltungssatz (8) nur globale Aussagen über einen gegebenen Gesamtkörper macht. Für viele Fragestellungen ist dies aber nicht ausreichend. Man möchte auch etwas in lokalen Punkten des Körpers berechnen können und hierzu sind die lokalen Formen der Gleichungen (8) und (16) notwendig. Im Falle des Energiesatzes lautet die lokale Form in regulären Punkten zweifelsfrei

$$\frac{\partial\left(\varrho u+\frac{\varrho}{2}v^2\right)}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial x_k}\left(\left(\varrho u+\frac{\varrho}{2}v^2\right)v_k+q_k-t_{ik}v_i\right)=\varrho g_i v_i+\varrho r, \tag{21}$$

was damit zusammenhängt, daß wir angenommen haben, daß sich die innere Energie $U$ als Volumenintegral über die innere Energiedichte $\varrho u$ schreiben läßt, also *additiv ist*, und daß in der globalen Energiebilanz keine Größen außerhalb von Integralen auftreten.

Im Falle der CLAUSIUS-Ungleichung (16) steht aber die Temperatur außerhalb des Oberflächenintegrales, und folglich versagen die mathematischen Techniken, mit denen aus einer globalen Gleichung eine lokale Gleichung gemacht wird. Konkret gefragt: Wie sieht der lokale Entropiefluß aus?

Wenn wir wiederum annehmen, daß die Entropie $S$ sich als Volumenintegral über die Entropiedichte $\varrho s$ schreiben läßt, dann folgt zumindest als lokale Form der Ungleichung (17)

$$\frac{\partial \varrho s}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial x_k}\left(\varrho s v_k+\Phi_k\right)-\frac{\varrho r}{T}\geqq 0. \tag{22}$$

Hier ist allerdings nicht bekannt, welche konkrete Form der lokale Entropieflußvektor $\Phi_k$ hat. In Analogie zur globalen Form $\dot{Q}/T$ und im Hinblick auf den Strahlungsterm $\varrho r/T$ nimmt die Majorität der Thermodynamiker gewöhnlicherweise an [39], daß gilt

$$\Phi_k=\frac{q_k}{T}. \tag{23}$$

Aber bereits für ideale Gase folgt aus der *Kinetischen Gastheorie* von MAXWELL und BOLTZMANN in Gleichgewichtsnähe [40]

$$\Phi_k=\frac{q_k}{T}-\frac{2}{5pT}q_i t_{ik}. \tag{24}$$

Zur Beschreibung der Wärmeleitung in Kristallen bei Temperaturen nahe dem absoluten Nullpunkt gibt es ebenfalls eine kinetische Theorie. In diesem Falle folgt in Gleichgewichtsnähe [41]

$$\Phi_k=\frac{q_k}{T}\left(1-\frac{3}{32c_D^2a^2T^8}q_iq_i\right). \tag{25}$$

$a$ ist die Phonon Strahlungskonstante und $c_D$ die DEBYE Geschwindigkeit. Bei tiefen Temperaturen wird die Abweichung vom $q_k/T$ Gesetz sehr wichtig. Die Korrekturen zum $q_k/T$ Gesetz sind aber nicht immer additiv, sondern können auch multiplikativ sein. Beispielsweise lautet der Entropiefluß eines Bündels schwarzer Strahlung [42]

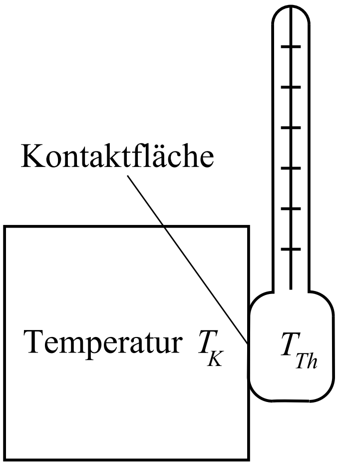
$$\Phi_k=\frac{4}{3}\frac{q_k}{T}, \tag{26}$$

wobei $T$ die Temperatur der Fläche ist, welche die schwarze Strahlung aussendet.

I. Müller

Wir sehen, daß der Entropiefluß in materialabhängiger Weise vom Wärmefluß und anderen thermodynamischen Größen abhängt. Vermeintliche Widersprüche zum zweiten Hauptsatz können immer dann auftreten, wenn diese Erkenntnis nicht beachtet wird. Es ist der große Verdienst des Berliner Thermodynamikers Ingo Müller (1936-), diesen Punkt erkannt und in der Thermodynamik revidiert zu haben.

Der mit der Thermodynamik nicht täglich konfrontierte Leser fragt sich hier vermutlich, ob die Form des Entropieflusses auch unmittelbare praktische Bedeutung hat. Das hat sie in der Tat, und zwar immer dann, wenn ein Thermometer zwecks Temperaturmessung in Kontakt mit dem zu vermessenden Körper gebracht wird. An der Kontaktstelle gelten nämlich folgende Gesetzmäßigkeiten: Die Energie, die der Körper vom Thermometer erhält oder an dieses abgibt, bleibt erhalten. Mit anderen Worten: Die Normalkomponente des Wärmeflußvektors $q_k$ an der Kontaktfläche hat auf der Thermometerseite den gleichen Zahlenwert wie auf der Körperseite.




Darüberhinaus ist ein Thermometer derart hergestellt, daß an der Kontaktfläche keine Entropie produziert wird, und dann hat auch die Normalkomponente des Entropieflußvektors $\phi_k$ auf beiden Seiten der Kontaktfläche den gleichen Zahlenwert. Wir schreiben

$$(q_k N_k)_{Körper} = (q_k N_k)_{Thermometer}\,, \tag{27}$$

$$(\phi_k N_k)_{Körper} = (\phi_k N_k)_{Thermometer}\,. \tag{28}$$

Hieraus folgt bei Bestehen der Gleichung $\phi_k = q_k/T$ unmittelbar

$$T_{Körper} = T_{Thermometer}. \tag{29}$$

Gilt die Gleichung $\phi_k = q_k/T$ aber nicht, dann zeigt das Thermometer auch nicht die Körpertemperatur an, und die Form des Entropieflusses wird benötigt, um die Thermometeranzeige entsprechend korrigieren zu können [15].

# 2 Obskure Anwendungen des zweiten Hauptsatzes

*Die Wissenschaften zerstören sich auf doppelte Weise selbst: Durch die Breite, in die sie gehen, und durch die Tiefe, in die sie sich versenken.*

Goethe, Maximen und Reflexionen

*Die exakte Wissenschaft geht der Selbstvernichtung durch Verfeinerung ihrer Fragestellungen und Methoden entgegen.*

Spengler, Der Untergang des Abendlandes

## 2.1 Prolog

Nirgendwo sonst in der Naturwissenschaft wurde und wird in ähnlich extremer und häufig absurder Weise um Modelle, Konzepte, Interpretationen und Scheinprobleme gerungen wie in der Thermodynamik. Die folgende, natürlich nicht vollständige, Liste nennt die bekanntesten Kontroversen.

Schon klassisch zu nennen sind die Kontroversen über:

- die Phlogistontheorie,
- den Wärmetod des Universums,
- die statistische Interpretation der Entropie,
- den Wiederkehr- und den Umkehreinwand,
- den MAXWELLschen Dämon.
- den zweiten Hauptsatz in der Physik lebender Materie.

Fast in Vergessenheit geraten sind die Kontroversen um:

- die Temperaturschichtung der Erdatmosphäre und die LOSCHMIDTschen Vorrichtungen,
- das WIENsche Paradoxon,
- die Entropie bei Brechung, Reflexion und Interferenz.
- die Temperatur eines mit nahezu Lichtgeschwindigkeit bewegten Körpers, das PLANCK-OTT Imbroglio,

Der Zeit nach 1945 entstammen die Kontroversen um:

- das Paradox der Wärmeleitungstheorie,
- GABORS Perpetuum mobile der zweiten Art,
- das Prinzip der materiellen Objektivität,
- die vermeintliche Verletzung des zweiten Hauptsatzes bei Rotationsströmungen von Hochpolymeren,
- die Entropie schwarzer Löcher.

Wir bieten nun in den nächsten Kapiteln eine kleine Auswahl derjenigen Kontroversen an, die vor allem mit einer eventuellen Verletzung des zweiten Hauptsatzes einhergehen.

Zur Einstimmung erinnern wir an drei Sitzungen des Ausschusses für Wohnungs- und Siedlungsbau des Bayerischen Landtags im Jahr 1950. Die Beratungen betrafen die Eingabe Nr. 16515, in welcher eine Umstellung der Heiz- und Kühltechnik gefordert wird. Als Experten geladen hatte der bayerische Landtag mehrere Herren vom TÜV sowie den Nachfolger des SOMMERFELDschen Lehrstuhls Prof. Dr. F. BOPP. In diesen drei Sitzungen ging es um nicht mehr und nicht weniger als um die Überprüfung, ob Herr ROBERT C. GROLL den zweiten Hauptsatz widerlegt hat, und ob die von ihm projektierte Maschine großtechnisch einsetzbar sei oder nicht. Nachdem einer der Gutachter, Baurat GRÜNBECK, den Abgeordneten die Bedeutung des Perpetuum mobile II. Klasse erläutert hatte, fuhr dieser fort [43]:

*Die Praxis und die Erfindungen eilen erfahrungsgemäß der Wissenschaft voraus. Man sollte unbedingt den Gedanken von Groll fördern. Wissenschaftler sollten gemeinsam mit Praktikern ein Kuratorium bilden, das die Frage weiter erörtert. Hierzu müssen auch die erforderlichen Mittel bereit gestellt werden. Die noch bestehenden kleinen* [!] *wissenschaftlichen Differenzen dürfen kein Hinderungsgrund sein.*

## 2.2 Fluktuationen

*Dort in der Ewigkeit geschieht alles zugleich,*
*es ist kein Vor noch Nach wie hier im Zeitenreich.*

ANGELUS SILESIUS, Der Cherubinische Wandersmann

Wenn wir die klassische Mechanik als Grundlage der Thermodynamik ansehen, so verwundert es zunächst, daß die makroskopischen Gleichungen *irreversibel* -, wogegen die mikroskopischen Gleichungen *reversibel* sind. Die bekanntesten Formulierungen dieses Umstandes kommen im oben beschriebenen LOSCHMIDT*schen Umkehreinwand* [50] und im POINCARÉ/ZERMELO*schen Wiederkehreinwand* [28, 33] zum Ausdruck. Hier wollen wir uns mit dem Wiederkehreinwand beschäftigen und explizit zeigen, daß die Wiederkehrzeiten mit wachsender Teilchenzahl extrem groß werden. Wir müssen also extrem lange warten, um eine makroskopische Reversibilität zu beobachten.

Wir betrachten $N$ Teilchen, welche sich in einem adiabat abgeschlossenen Behälter mit dem Volumen $V$ bei der Temperatur $T$ befinden. Es möge sich dabei um ein sehr verdünntes ideales Gas handeln, so daß die Teilchen dann praktisch nur mit den Behälterwänden wechselwirken. Das Gas befinde sich im thermodynamischen Gleichgewicht und habe die Temperatur $T$. Alle anderen makroskopischen Größen sind dann bestimmt, z.B. sind die Mittelwerte $\bar{N}_L$ und $\bar{N}_R$ der Teilchen in der linken, bzw. in der rechten Behälterhälfte durch $N/2$ gegeben.

Wir fragen nun nach der Zeit $t_w$, welche im Mittel vergeht, bis in der linken Behälterhälfte die aktuelle Teilchenzahl mindestens um $\Delta N$ zugenommen, und somit gleichzeitig in der rechten Behälterhälfte um $\Delta N$ abgenommen hat.

Da die Teilchen praktisch wechselwirkungsfrei mit der mittleren Geschwindigkeit $\bar{c}$ durch den Behälter fliegen, liegt die mittlere Aufenthaltsdauer $\tau$ in einer Behälterhälfte in der Größenordnung

$$\tau \approx \frac{V^{1/3}}{\bar{c}} \qquad \text{mit} \qquad \bar{c} = \sqrt{\frac{8}{\pi}\frac{k_B}{\mu}T}. \tag{30}$$

$k_B$ ist die Boltzmann-Konstante und $\mu$ die Teilchenmasse.

Jetzt betrachten wir den Fall, daß sich in der linken Hälfte $N_L$ Teilchen und in der rechten Hälfte $N_R = N - N_L$ Teilchen befinden. Aus der Kombinatorik folgt für die Zahl $w$ von mikroskopischen Realisierungen dieser Verteilung

$$w(N_L) = \frac{N!}{N_L!N_R!} = \frac{N!}{N_L!\,(N-N_L)!}. \tag{31}$$

Die Zahl aller mikroskopischen Realisierungen ist

$$W = \sum_{N_L=0}^{N} w\,(N_L) = 2^N. \tag{32}$$

Die Zahl der Möglichkeiten $N_L \geq \frac{N}{2} + \Delta N$ zu realisieren ist durch

$$W\,(\Delta N) = \sum_{N_L=\frac{N}{2}+\Delta N}^{N} w\,(N_L) \tag{33}$$

gegeben. Wir wollen annehmen, daß der Übergang zwischen zwei Mikrozuständen in der Größenordnung der Zeit $\tau$ liegt. Im Mittel werden somit alle Mikrozustände in der Zeit $W\tau$ durchlaufen. Während dieser Zeit tritt der Fall $N_L \geq \frac{N}{2} + \Delta N$ im Mittel $W(\Delta N)$ mal auf. Für die mittlere Zeit $t_w$ zwischen dem Auftreten von zwei Verdichtungen mit $N_L \geq \frac{N}{2} + \Delta N$ erhalten wir somit

$$t_w \approx \left( \frac{W}{W(\Delta N)} - 1 \right) \tau. \tag{34}$$

Für $N \gg 1$ und $\Delta N < N$ folgt auf Grund des *Gesetzes der großen Zahlen*:

$$t_w \approx \left( \frac{2}{1 - \operatorname{erf}\left( \sqrt{\frac{2}{N}} \Delta N \right)} - 1 \right) \tau. \tag{35}$$

Für einen $1m^3$ großen Behälter, der mit Argon bei $T = 300^o K$ gefüllt ist, sind einige Zeiten für $\Delta N = \bar{N}_L/100 = (N/2)/100$ in der Tabelle zusammengefaßt.

| $N$ | $t_w$ in $s$ |
|---|---|
| $10^2$ | 0.0054 |
| $10^3$ | 0.0066 |
| $10^4$ | 0.0158 |
| $10^5$ | 3.2062 |
| $10^6$ | $3.2934 \cdot 10^{20}$ |
| $10^7$ | $2.7948 \cdot 10^{216}$ |

*Mittlere Zeit zwischen zwei Verdichtungen*

Wir schließen, daß die mittlere Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Verdichtungen, die nur mehr als 1% vom Mittelwert abweichen, extrem stark mit der Gesamtteilchenzahl $N$ im Behälter ansteigt. Bei $10^6$ Teilchen ist die Wartezeit $t_w$ schon groß gegenüber dem Alter der Welt, welches etwa $6.3 \cdot 10^{17} s$ beträgt.

Dieses Beispiel zeigt deutlich, in welchem Sinne die reversible mikroskopische Mechanik keinen Widerspruch zur makroskopischen Erfahrung darstellt. Um ein Phänomen wie die oben beschriebene Verdichtung zu beobachten, ist die uns zur Verfügung stehende Beobachtungszeit viel zu kurz.

Man könnte nun einwenden, daß zwar für ein solches Experiment die mittlere Wartezeit in der Tat sehr groß ist, aber wir sind andererseits von sehr vielen ähnlichen Experimenten umgeben. Jede Ansammlung von einigen Millionen Teilchen, welche uns umgibt, beispielsweise ein kleiner Wassertropfen, stellt ein solches Experiment dar, und was bei einem Experiment selten vorkommt, das kommt bei vielen Experimenten schon öfter vor[5].

Beim Lottospiel ist es zwar sehr unwahrscheinlich aus 49 möglichen Zahlen 6 Richtige zu tippen, da das Spiel jedoch von sehr vielen Menschen jede Woche gespielt wird, sind in der Regel jedesmal einige Hauptgewinne zu beobachten.

Warum wird also nicht hin und wieder eine spontane Verdichtung beobachtet, oder das spontane Verdampfen eines kleinen Wassertropfens? Die Antwort finden wir ebenfalls in der oben abgebildeten Tabelle. Nach einer Abschätzung von EDDINGTON besteht das Universum aus etwa $10^{79}$ Elektronen und Protonen. Denken wir uns das gesamte Universum aus nebeneinander existierenden Behältern mit je $10^7$ Teilchen aufgebaut, wobei die Behälterwände unberücksichtigt bleiben sollen, dann ist die mittlere Wartezeit zwischen zwei mindestens 1%-igen Verdichtungen in irgendeinem der $10^{79}/10^7 = 10^{72}$

[5]Die mittlere berechnete Lebensdauer eines Protons beträgt $10^{31}$ Jahre. Bei einer Ansammlung von $10^{31}$ Protonen sollte im Mittel pro Jahr ein Zerfallsereignis beobachtet werden. Aus diesem Grund bringt man in der Tat viele Tonnen Eisen zusammen um innerhalb eines Jahres mehrere Zerfälle zu beobachten.

Behälter immer noch etwa $10^{216}/10^{72} = 10^{144}s$. Es ist also extrem unwahrscheinlich, eine solche Verdichtung zu beobachten. Bei relativ kleinen Teilchenzahlen können jedoch solche Fluktuation, z.B. bei Lichtstreuexperimenten [45], beobachtet werden.

## 2.3 Entropie und Gravitation

*Liegt der Irrtum nur erst*
*wie ein Grundstein im Boden,*
*immer baut man darauf,*
*nimmermehr kommt er an* [den] *Tag.*

GOETHE und SCHILLER, Xenien

Eine interessante Möglichkeit den zweiten Hauptsatz zu verletzen geht auf MAXWELL und LOSCHMIDT zurück. Im Jahre 1866 schickte MAXWELL eine Arbeit [46] an die Royal Society in London, in welcher er die Temperatur einer Atmosphäre im Gleichgewicht berechnete. Wir wollen diese Rechnung kurz nachvollziehen und verwenden dabei eine heutige Nomenklatur.

Wir schreiben zunächst die Impulsbilanz auf

$$\frac{\partial \varrho v_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k}\left(\varrho v_i v_k + p\delta_{ik} + p_{\langle ik\rangle}\right) = \varrho g_i. \tag{36}$$

Hier ist $\varrho$ die Massendichte und $v_i$ die Geschwindigkeit. $p$ bezeichnet den Druck, $p_{\langle ik\rangle}$ den Druckdeviator, und $g_i = (0, 0, -g)$ ist die Schwerkraft.

Wir betrachten einen stationären Gleichgewichtsprozeß, in welchem alle Größen zeitunabhängig sind und nur von einer Ortskoordinate $z$ abhängen. Außerdem verschwindet im Gleichgewicht der Druckdeviator, und wir erhalten

$$\frac{dp}{dz} = -\varrho g. \tag{37}$$

Der Druck im idealen Gas berechnet sich aus der thermischen Zustandsgleichung

$$p = \varrho \frac{k_B}{\mu} T. \tag{38}$$

Die beiden Gleichungen (37) und (38) reichen aber noch nicht aus um die Temperaturverteilung in der Atmosphäre zu berechnen, denn sie verknüpfen ja drei unbekannte Größen $\varrho$, $p$ und die Temperatur $T$. MAXWELL leitete eine weitere Gleichung für den Wärmefluß $q_i$ ab, die in moderner Form lautet [46]:

$$q_i = A\left(\frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial x_k}\left(\overline{C^2 C_i C_k}\Big|_E\right) - \frac{5}{2}\frac{p}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial x_i}\right), \tag{39}$$

mit

$$\overline{C^2 C_i C_k}\Big|_E = \frac{\mu}{\varrho}\int\limits_{-\infty}^{\infty} C^2 C_i C_k f_M d\mathbf{C}. \tag{40}$$

Hier bedeutet $A$ eine Relaxaktionszeit, $C_i$ die thermische Geschwindigkeit der Teilchen und $f_M$ ist die MAXWELLsche Gleichgewichts Verteilungsfunktion

$$f_M = \frac{\varrho}{\mu}\sqrt{\frac{\mu}{2\pi k_B T}}^3 \exp\left(-\frac{\mu}{2k_B T}C^2\right). \tag{41}$$

Wir schreiben die Gleichung (39) nun ebenfalls für den eindimensionalen stationären Gleichgewichtsprozeß auf, und da im Gleichgewicht $q_i$ verschwindet, folgt

$$\frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial z}\left(\varrho\,\overline{C^2C_zC_z}\Big|_E\right) - \frac{5}{2}\frac{p}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial z} = 0. \tag{42}$$

MAXWELL berechnete als nächstes

$$\overline{C^2C_zC_z}\Big|_E = \underbrace{\frac{\mu}{\varrho}\int C_x^2C_z^2 f d\mathbf{C}}_{\overline{C_x^2C_z^2}\big|_E=\frac{k_B^2}{\mu^2}T^2} + \underbrace{\frac{\mu}{\varrho}\int C_y^2C_z^2 f d\mathbf{C}}_{\overline{C_y^2C_z^2}\big|_E=\frac{k_B^2}{\mu^2}T^2} + \underbrace{\frac{\mu}{\varrho}\int C_z^4 f d\mathbf{C}}_{\overline{C_z^4}\big|_E=\frac{k_B^2}{\mu^2}T^2} = 3\frac{k_B^2}{\mu^2}T^2, \tag{43}$$

und hierbei machte er einen Fehler, denn das Integral $\overline{C_z^4}\Big|_E$ in (43) ergibt nicht $\frac{k_B^2}{\mu^2}T^2$, sondern $3\frac{k_B^2}{\mu^2}T^2$! Durch dieses falsche Ergebnis wird (42) zu

$$\frac{3}{2}\frac{k_B^2}{\mu^2}\frac{\partial}{\partial z}\left(\varrho T^2\right) - \frac{5}{2}\frac{p}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial z} = 0, \tag{44}$$

bzw. nach Verwendung der thermischen Zustandsgleichung (38)

$$\frac{3}{2}\frac{k_B}{\mu}p\frac{\partial T}{\partial z} - \frac{k_B}{\mu}T\frac{\partial p}{\partial z} = 0. \tag{45}$$

Hieraus folgt, daß im Gleichgewicht der Temperaturgradient proportional zum Druckgradienten ist. Nach Elimination desselben mittels (37) folgt

$$\frac{3}{2}\frac{k_B}{\mu}p\frac{\partial T}{\partial z} + \frac{k_B}{\mu}T\varrho g = 0. \tag{46}$$

Diese Gleichung läßt sich leicht integrieren, und wir erhalten, mit $T\,(z=0) = T_0$, für die Temperaturverteilung im Gleichgewicht eine insbesondere von der Masse $\mu$ der Gasatome abhängige Temperaturschichtung

$$T\,(z) = T_0 - \frac{2}{3}\frac{\mu g}{k_B}z. \tag{47}$$

Dieses Ergebnis ist natürlich falsch, weil das Integral $\overline{C_z^4}\Big|_E$ in (43) falsch berechnet wurde. Mit dem richtigen Ergebnis, nämlich $\overline{C_z^4}\Big|_E=3\frac{k_B^2}{\mu^2}T^2$, folgt statt (43)

$$\overline{C^2C_zC_z}\Big|_E = 5\frac{k_B^2}{\mu^2}T^2, \tag{48}$$

und damit erhalten wir an Stelle von (45) das bekannte Ergebnis

$$\frac{\partial T}{\partial z} = 0, \quad \text{also } T = \text{ konstant} \tag{49}$$

in einer Atmosphäre im Gleichgewicht.

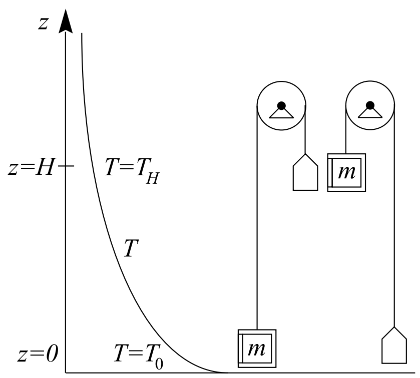
Maxwell hat seinen Fehler schon sehr früh bemerkt. In einer Ergänzung [47] zu seiner Arbeit [46] schreibt er:

*...When I first attempt this investigation I overlooked the fact that* $\overline{C_z^4}\Big|_E$ *is not the same as* $\overline{C_z^2}\Big|_E \overline{C_z^2}\Big|_E$*, ...The result as now given is, that temperature in gases, when in thermal equilibrium, is independent of height,...*

Aber es war zu spät. Die Botschaft, daß sich in einer Gleichgewichtsatmosphäre die Temperatur mit der Höhe ändert, war bereits anderen Gelehrten zu Ohren gekommen und hat auf Grund der sich hieraus ergebenden Möglichkeiten bis heute ihren Reiz nicht verloren. Denn wäre die inhomoge Temperaturverteilung im Gleichgewicht in der Natur realisiert, so würde dies eine Verletzung des zweiten Hauptsatzes implizieren.

Maxwell beschrieb dies wie folgt [47]:

*In fact, if the temperature of any substance, when in thermic equilibrium, is a function of the height, that of any other substance must be the same function of height. For if not, let equal columns of two substances be enclosed in cylinders impermeable to heat, and put in thermal communication at the bottom. If, when in thermal equilibrium, the tops of the two columns are at the same temperatures, an engine might be worked by taking heat from the hotter and giving it up to the cooler, and the refuse heat would circulate round the system till it was all converted into mechanical energy, which is in contradiction to the second law of thermodynamics.*



Fahrstuhl

Aber selbst dann, wenn die Temperaturverteilung universell wäre, also für alle Stoffe den gleichen Verlauf hätte, wäre eine interessante Maschine denkbar. Eine solche Maschine besteht im Wesentlichen aus einem Fahrstuhl. Die adiabate Kabine des Fahrstuhls enthält eine Masse $m$, welche Wärme aufnehmen oder abgeben kann, je nach dem ob die Kabinentür geschlossen ist oder nicht. Die Kabine wird durch ein Gegengewicht im mechanischen Gleichgewicht gehalten, so daß ein Hinauf- oder Hinunterfahren der Kabine ohne Aufwand von Arbeit möglich ist. Zu Beginn habe die Temperatur der Atmosphäre am Boden den Wert $T_0$ und in der Höhe $H$ den Wert $T_H = T(z = H) < T_0$. Die Temperatur der Masse im Fahrstuhl sei $T_m$ mit $T_H < T_m < T_0$. Wenn der Fahrstuhl unten am Boden ist, wird die Kabinentür geöffnet, und wegen $T_0 > T_m$ fließt Wärme von der Atmosphäre in die Masse $m$. Hierbei könnte mit einer Wärmekraftmaschine mechanische Arbeit gewonnen werden. Wenn die Masse $m$ die Temperatur $T_m + \Delta T$ erreicht hat, wird die Kabinentür geschlossen und der Fahrstuhl ohne Arbeitsaufwand auf die Höhe $H$ gebracht, ohne daß sich die Temperatur der Masse ändert. Dort wird wieder die Kabinentür geöffnet und es fließt nun wegen $T_m + \Delta T > T_H$ Wärme von der Masse $m$ in die Atmosphäre. Auch hierbei kann mit einer Wärmekraftmaschine ein Teil der Energie in mechanische Arbeit umgewandelt werden. Wenn die Temperatur der Masse $m$ wieder $T_m$ beträgt, wird die Kabine geschlossen und der ganze Vorgang wiederholt.

Es würde somit auch hier ein einziges Wärmereservoir, die Atmosphäre, abgekühlt und dabei mechanische Arbeit gewonnen. Damit ist der zweite Hauptsatz verletzt. Im Gleichgewicht ist aber in der Atmosphäre ein homogenes Temperaturfeld realisiert, und folglich funktioniert eine solche Maschine nicht.

Da eine inhomogene Temperaturverteilung der Atmosphäre jedoch phantastische Möglichkeiten eröffnen würde, ist es nicht verwunderlich, daß die einmal von MAXWELL in die Welt gesetzte inhomogene Temperaturverteilung viele Anhänger fand. Außerdem nimmt die Temperatur in unserer Atmosphäre tatsächlich mit der Höhe ab. Dies geschieht aber deshalb, weil sich unsere Atmosphäre nicht im Gleichgewicht befindet. In unterschiedlichen Höhen wird Strahlung absorbiert und emittiert, und dazu gibt es außerdem noch Luftbewegungen. Der tatsächlich vorliegende inhomogene Temperaturverlauf war durch 380 Ballonfahrten von A. WAGNER bekannt [54].

Es wurde seinerzeit jedoch die Annahme gemacht, daß sich die Atmosphäre im Gleichgewicht befindet, und so ist es zunächst nicht verwunderlich, daß man diese Temperaturabnahme auch berechnen wollte. Es entstand eine lange Kontroverse über die Frage nach der Temperatur einer Gleichgewichtsatmosphäre. Diese Kontroverse ist vergleichbar mit der Kontroverse über die Irreversibilität der makroskopischen Gleichungen und dauert bis heute fort. Der BOLTZMANN-LOSCHMIDT-Disput ist aber bereits repräsentativ für die gesamte Debatte über die Temperaturschichtung, wovon wir im folgenden einen Eindruck vermitteln wollen.

Zuvor ist es interessant zu wissen, daß LOSCHMIDT vermutlich zwei Probleme mit dem zweiten Hauptsatze hatte. Da ist zum einen sein Wiederkehreinwand, und zum anderen war LOSCHMIDT fasziniert von der Idee, durch Abkühlung der Erdatmosphäre eine unerschöpfliche Energiequelle zur Verfügung zu haben. Beides wird vom zweiten Hauptsatz nicht akzeptiert. LOSCHMIDT hoffte deshalb durch Widerlegung des zweiten Hauptsatzes diese unangenehmen Konsequenzen zu beseitigen [50] (S. 135):

*Damit wäre auch der terroristische Nimbus des zweiten Hauptsatzes zerstört, welcher ihn als vernichtendes Princip des gesammten Lebens des Universums erscheinen lässt, und sogleich würde die tröstliche Perspective eröffnet, dass das Menschengeschlecht betreffs der Umsetzung von Wärme in Arbeit nicht einzig auf die Intervention der Steinkohle oder der Sonne angewiesen ist, sondern für alle Zeiten einen unerschöpflichen Vorrath verwandelbarer Wärme zur Verfügung haben werde.*

Nun zur Debatte. Im Oktober des Jahres 1875 schrieb BOLTZMANN [48] (S.443):

*... folgt, daß trotz der Wirksamkeit der äußeren Kräfte für die Richtung der Geschwindigkeit irgend eines der Moleküle jede Richtung im Raume gleich wahrscheinlich ist, ferner dass in jedem Raumelemente des Gases die Geschwindigkeitsvertheilung des Gases genau ebenso beschaffen ist, wie in einem Gase von gleicher Temperatur, auf das keine Aussenkräfte wirken. Der Effect der äusseren Kräfte besteht blos darin, dass sich die Dichte im Gase von Stelle zu Stelle verändert und zwar in einer Weise, welche schon aus der Hydrostatik bekannt ist.*

Dieser sybillinische Satz konstatiert vermutlich die Konstanz der Temperatur. LOSCHMIDT bezweifelte jedoch die von MAXWELL und BOLTZMANN vorgelegten Resultate, die zu einer konstanten Temperatur in der Gleichgewichtsatmosphäre führen. LOSCHMIDT schreibt im Februar 1876 [50] (S. 136):

*Den ... Nachweis für die Ausdehnung des* [2. Haupt-] *Satzes auf alle Substanzen findet Maxwell in der nach seinem Ermessen unzulässigen Consequenz der gegentheiligen Annahme, dass es dann nämlich möglich sein würde, unausgesetzt Wärme in Arbeit umzusetzen* [Siehe obiges Zitat von MAXWELL]. *Wie schon bemerkt, vermag ich in dieser Folgerung keine Absurdität zu erkennen.*

(S. 137): ... *Man ist ... nicht berechtigt, ein Vertheilungsgesetz, welches unter der Supposition der Abwesenheit äusserer Kräfte, speciell der Schwerkraft, abgeleitet ist, bei einem Probleme in Anwendung zu bringen, bei welchem es sich geradezu um die Feststellung des Einflusses dieser Schwerkraft handelt.*[1]

[1] *Beanständet wird ...* $f_1(a)\, f_2(b) = f_1\left(a'\right) f_2\left(b'\right)$ *...der Maxwell'schen Abhandlung.*

Die Anmerkung [1] bezieht sich offensichtlich auf eine Beziehung für die Verteilungsfunktion $f$ im Gleichgewicht, welche auch aus dem BOLTZMANNschen Stoßzahlansatz folgt. Die Bemerkung von LOSCHMIDT ist deshalb auch für BOLTZMANN von Bedeutung.

Im März desselben Jahres schreibt LOSCHMIDT [51] (S. 367):

*Ich habe nun in einer vorhergehenden Abhandlung: Sitzb. der k. Akad. Feb. 1876* [50] *den Nachweis geliefert, dass der ursprüngliche Beweis von C. Maxwell nicht auf den Fall anwendbar ist, wo äussere Kräfte, in unserem Falle die Schwerkraft, berücksichtigt werden müssen. In der vorliegenden Arbeit will ich nun zeigen, dass nicht nur jener Beweis des Satzes, sondern auch der Satz selber für diesen Fall zurückzuweisen ist.*

Obwohl BOLTZMANN hier direkt überhaupt nicht angegriffen wurde, nimmt er den Fehdehandschuh auf und schreibt im Dezember 1876 [49] (S. 522):

*Die Bemerkung, welche Loschmidt, Sitzber. Bd. 73, S. 137 in der Anmerkung macht, trifft ebenso wie die Maxwell'sche auch meine Abhandlung.*

(S. 513): ... *Wir haben somit einen directen Beweis geliefert, dass die ...*[Gleichgewichts-] *Zustandsvertheilung durch den Einfluss der Schwere auf die Bewegung der Gasmolecüle nicht gestört wird.*

Darauf antwortet LOSCHMIDT seinerseits im Februar 1877 [52]. Er schreibt (S.292):

*Bis heute ist übrigens für die behauptete Temperaturgleichheit der verschiedenen Schichten einer verticalen Luftsäule noch in keinem Falle ein stichhältiger Beweis erbracht, ...*

Sowie in einer weiteren Arbeit vom Juli desselben Jahres [53] (S. 210):

*Und desshalb ist es von Wichtigkeit, dass der Widerstreit zweier diametral entgegengesetzter Thesen präcis formulirt, und wenigstens innerhalb des Gebietes des gasförmigen Aggregationszustandes zur Entscheidung gebracht werde.*

Entschieden wurde die Sache aber noch nicht. MAXWELL, BOLTZMANN und LOSCHMIDT waren nicht die einzigen Gelehrten, welche sich mit dieser Problematik befaßten. Auch S. H. BURBURY und R. C. NICHOLS bereicherten die Debatte. 1923 legt der Edelmann RICHARD VON DALLWITZ-WEGNER eine Arbeit vor, mit dem Titel:

*Die atmosphärische Temperaturabnahme nach oben und ähnliche Erscheinungen als Wirkung der Schwerkraft, der Sama-Zustand der Materie*

Er schreibt [54]:

*In meiner Arbeit: "Der Zustand der oberen Schichten der Atmosphäre"* [55] *führte ich aus, daß die atmosphärische Temperaturabnahme nach oben wohl nur eine Folge der adiabatischen Expansion der Atmosphäre nach oben sein kann. Bei näherem Zusehen stellt sich aber heraus, daß das nicht richtig ist, daß vielmehr die Temperaturabnahme dt/dh ganz allein eine Folge der Schwerkraft, der Anziehungskraft der Erde sein kann, und zwar nicht in dem Sinne, daß ja durch die Schwerkraft erst eine Expansion der nach oben strebenden Luft bewirkt wird, sondern in einem gleichsam statischen Sinne, indem die molekulare Schwingungsgeschwindigkeit der Luftmolekeln, deren Maß ja die Temperatur ist, nach oben infolge der Wirkung der Schwerkraft abnimmt, wie die Steiggeschwindigkeit einer nach oben geschossenen Flintenkugel aus diesem Grunde bis Null abnimmt.*[6]

Der Zustand der Atmosphäre, in welcher die Temperatur inhomogen ist und trotzdem der Wärmestrom verschwindet, ist VON DALLWITZ-WEGNER besonders wichtig:

*Es gibt also zur Wärmeleitung untaugliche Temperaturgefälle. Um den eigenartigen Zustand der Materie kurz zu kennzeichnen, möchte ich ihn den Sama-Zustand nennen, (Sama=derselbe, in Esperanto), weil die Zunahme an potentieller Energie prinzipiell immer eine gleich große Abnahme an Wärmeenergie entspricht.*

Wie wir noch sehen werden, existiert dieser Sama-Zustand tatsächlich. Jedoch nur, wenn relativistische Effekte berücksichtigt werden.

Auch in der heutigen Zeit findet sich in einem zeitgenössischen Medium, dem Internet, eine Arbeit zu diesem Thema. Sie entstammt der Feder des Juristen ANDREAS TRUPP [57] und heißt:

*Energy, Entropy - On the occasion of the 100th anniversary of Josef Loschmidt's death: Is Loschmidt's greatest discovery still waiting for its discovery?*

Wir wagen jedoch die Behauptung, daß heute die Mehrzahl der Gelehrten von einer homogenen Temperatur in einer Gleichgewichtsatmosphäre überzeugt ist.

Alle bisherigen Betrachtungen waren nichtrelativistisch. Die relativistische Thermodynamik erzwingt aber in der Tat im Gleichgewicht eine inhomogene Temperaturverteilung in der Atmosphäre. Für den Wärmefluß $q_i$ gilt hier nämlich nicht mehr Formel (39), sondern [58, 59]

$$q_i = -\frac{\kappa}{\sqrt{g_{00}}} \frac{\partial}{\partial x_i} \left(T \sqrt{g_{00}}\right) , \tag{50}$$

[6] Diese Argumentation hat PAUL EHRENFEST zu einer sehr schönen Arbeit angeregt, welche einen weiteren Beweis für die Nichtexistenz einer Temperaturschichtung enthält [56].

wobei $\kappa$ die Wärmeleitfähigkeit und $g_{00}$ die Zeit-Zeit-Komponente der Metrik ist. Für eine nicht selbstgravitierende Atmosphäre in einem zentralsymmetrischen Gravitationsfeld, welches durch die Masse $M$ erzeugt wird, gilt die SCHWARZSCHILD-Lösung und insbesondere

$$\sqrt{g_{00}} = \sqrt{1 - \frac{2GM}{c^2 r}}. \tag{51}$$

$G$ ist die NEWTONsche Gravitationskonstante, $c$ die Lichtgeschwindigkeit und $r$ ist der Abstand vom Zentrum der Masse $M$. Im Gleichgewicht folgt somit aus (50) und (51)

$$T(r)\sqrt{1 - \frac{2GM}{c^2 r}} = const, \tag{52}$$

und daraus erhalten wir für die Temperatur in einer Atmosphäre

$$T(r) = T_0 \frac{\sqrt{1 - \frac{2GM}{c^2 R}}}{\sqrt{1 - \frac{2GM}{c^2 r}}}. \tag{53}$$

wo $T_0$ die Temperatur an der Oberfläche $r = R$ der gravitierenden Masse ist.

Das ist der Sama-Zustand der Atmosphäre.

Jedoch ist dies ein universelles, also ein für jeden Stoff gültiges Gesetz, so daß wir mit den von Maxwell beschriebenen zwei Säulen den zweiten Hauptsatz nicht verletzen können.

Gelingen könnte dies vielleicht mit dem oben beschriebenen Fahrstuhl; aber leider nur bei oberflächlicher Betrachtung. Wir müssen nämlich nun konsequenterweise berücksichtigen, daß auch der Fahrstuhl inklusive Inhalt relativistische Effekte erleidet.

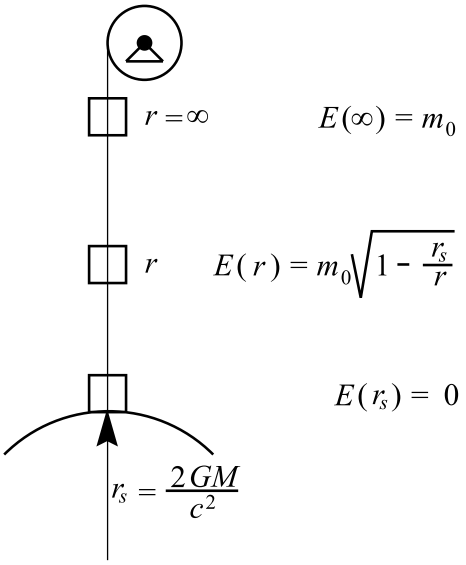
Als wir oben in der nichtrelativistischen Thermodynamik die Wirkungsweise des Fahrstuhls erläuterten, waren wir zu Recht davon ausgegangen, daß die Masse der Kabine und des Gegengewichtes unabhängig von der Temperatur und der Höhe sind. Dies ist aber hier nicht mehr richtig. Zu Beginn des Experimentes befinde sich die Kabine wieder unten am Erdboden und das Gegengewicht oben auf der Hohe $r = H$. Die Atmosphäre am Boden habe die Temperatur $T_0$ und die Kabine habe wieder die Temperatur $T_m$ mit $T_m < T_0$. Die Massen der Kabine und des Gegengewichtes seien zu Beginn gleich, so daß mechanisches Gleichgewicht vorliegt. Öffnen wir nun die Kabinentür, strömt wegen $T_m < T_0$ Wärme von der Atmosphäre in die Kabine, wobei deren Energie um $\Delta E$ zunimmt. Wegen $E = mc^2$ nimmt nun aber auch die Masse der Kabine um $\Delta m = \Delta E/c^2$ zu, und das System ist nicht mehr im mechanischen Gleichgewicht. Denn nun ist die Kabine schwerer als das Gegengewicht, und kann nicht mehr ohne Arbeitsaufwand auf die Höhe $H$ gebracht werden.

Die oben beschriebene Maschine funktioniert also nicht, und deshalb wird auch der zweite Hauptsatz nicht verletzt.

Trotzdem fasziniert der Gedanke, den zweiten Hauptsatz mittels Gravitation zu widerlegen, und so ist es nicht verwunderlich, daß dieser Versuch bereits unternommen wurde.

Im Dezember 1971 berichtete der Relativist RICHARD GEROCH im Rahmen eines Institutskolloqiums der Universität Princeton über den folgenden, unserer Meinung nach abstrusen Prozeß [60]:

Es sei $r_S = 2GM/c^2$ der *Schwarzschildradius* eines schwarzen Loches der Masse $M$, wobei $G$ die NEWTONsche Gravitationskonstante und $c$ die Lichtgeschwindigkeit ist. In unendlich weiter Entfernung von einem schwarzen Loche ist eine Seilwinde installiert, die mit einem elektrischen Generator gekoppelt ist. Ein mit schwarzer Strahlung gefüllter Kasten der Masse $m_0$ fällt auf Grund seiner Schwere auf den Schwarzschildradius zu und treibt hierdurch den Generator an.




Schwarzes Loch

Da im Schwarzschildfeld für den Operateur an der Seilwinde gilt

$$m\,(r) = m_0\sqrt{1 - \frac{r_S}{r}}, \tag{54}$$

beträgt die geleistete Arbeit bei Erreichen des Schwarzschildradius

$$A_{\infty \to r_S} = \{m\,(\infty) - m\,(r_S)\}\,c^2 = m_0 c^2. \tag{55}$$

Nun wird der Kasten kurz geöffnet und etwas Strahlung der Äquivalenzmasse $\Delta m$ in Richtung des Schwarzen Loches herausgelassen. Anschließend wird der Kasten wieder nach oben gezogen. Auf diesem Weg gilt nun aber

$$m\,(r) = (m_0 - \Delta m)\sqrt{1 - \frac{r_S}{r}}, \tag{56}$$

und folglich beträgt die vom Generator zu leistende Arbeit

$$A_{r_S \to \infty} = \{m\,(r_S) - m\,(\infty)\}\,c^2 = -\,(m_0 - \Delta m)\,c^2. \tag{57}$$

Der Wirkungsgrad für diesen Prozeß berechnet sich gemäß

$$e = \frac{\text{Nutzen}}{\text{Aufwand}} = \frac{|A_{\infty \to r_S} + A_{r_S \to \infty}|}{\Delta m c^2} = 1, \tag{58}$$

und ist somit maximal. Dies ist also in jedem Fall größer, als ein wie immer auch zu ermittelnder CARNOT-Wirkungsgrad. Ist also der zweite Hauptsatz verletzt?

Der seinerzeitige Physikstudent an der Universität Princeton JACOB BEKENSTEIN argumentierte, in unseren Worten, wie folgt [60]:

Die obige Schlußweise von GEROCH setzt voraus, daß der Kasten keine Ausdehnung hat und deshalb den Schwarzschildradius vollständig erreichen kann. Ein mit schwarzer Strahlung der Temperatur $T$ gefüllter Kasten muß jedoch mindestens die lineare Ausdehnung $\lambda_{\max}$ haben, wobei $\lambda_{\max}$ aus dem WIENschen Verschiebungsgesetz $\lambda_{\max}T = b$ zu berechnen ist. $b = 2.8978 \cdot 10^{-3} m\ {}^oK$ ist die WIENsche Konstante. Also darf der Kastenmittelpunkt höchstens auf die Koordinate $r_S + \Delta r(\lambda_{\max})$ herabgelassen werden, da Energie und Materie, die den Schwarzschildradius durchschreitet nicht retournierbar sind.

Wir berechnen nun wieder die umgesetzten Arbeiten

$$A_{\infty \to r_S + \Delta r} = \{m\,(\infty) - m\,(r_S + \Delta r)\}\,c^2 = m_0 c^2 \left(1 - \sqrt{1 - \frac{r_S}{r_S + \Delta r}}\right), \tag{59}$$

$$A_{r_S+\Delta r\to\infty} = \left\{(m_0-\Delta m)\sqrt{1-\frac{r_S}{r_S+\Delta r}} - (m_0-\Delta m)\right\} c^2. \tag{60}$$

Nach BEKENSTEINs Korrektur des GEROCHschen Argumentes lautet der Wirkungsgrad also jetzt

$$e = \frac{|A_{\infty\to r_S+\Delta r} + A_{r_S+\Delta r\to\infty}|}{\Delta m c^2} = 1-\sqrt{1-\frac{r_S}{r_S+\Delta r}} < 1. \tag{61}$$

Dieser Wirkungsgrad ist jetzt auf jeden Fall kleiner als Eins. Es fragt sich nur, ob er auch kleiner oder höchsten gleich dem CARNOT-Wirkungsgrad $e_C = 1 - T_U/T_O$ (18) ist. Was aber sind in Formel (61) die Temperaturen $T_O$ und $T_U$?

Wir interessieren uns nun für den größten Wert von $e$. Da der Wirkungsgrad groß für kleines $\Delta r$ wird, entwickeln wir (61) unter der Bedingung $\Delta r << r_S$ und erhalten

$$e = 1-\sqrt{\frac{\Delta r}{r_S}}. \tag{62}$$

Es ist klar, daß der Kasten die Strahlung bei der Temperatur $T_K = b/\lambda_{\max}$ abgibt. $\lambda_{\max}$ hängt aber mit $\Delta r$ gemäß

$$\int_{r_S}^{r_S+\Delta r} \frac{dr}{\sqrt{1-\frac{r_S}{r}}} = \lambda_{\max} \tag{63}$$

zusammen. Um das Integral leichter berechnen zu können, setzen wir auch noch $\lambda_{\max} << r_S$ voraus, und dann folgt aus (63)

$$\Delta r = \frac{\lambda_{\max}^2}{4r_S} = \frac{b^2}{4r_S T_K^2}. \tag{64}$$

Wir können somit in (62) den Abstand $\Delta r$ durch die Temperatur des Kastens $T_K$ ersetzen. Wir erhalten

$$e = 1-\frac{\left(\frac{b}{2r_S}\right)}{T_K}, \tag{65}$$

und schließen, daß die obere Temperatur $T_O$ mit der Temperatur des Kastens $T_K$ zu identifizieren ist. Der Empfänger der Strahlung, das schwarze Loch, sollte also Träger der Temperatur $T_{SL} = T_U$ sein. Die Temperatur des schwarzen Loches $T_{SL}$ muß somit eine Funktion von $r_S$ sein. In der Tat hat BEKENSTEIN Gleichungen motiviert, wonach die thermodynamischen Größen Temperatur und Entropie mit der Masse $M$ und der Fläche $A$ des Ereignishorizontes des schwarzen Loches verknüpft werden [60, 61],

$$T_{SL} = \frac{hc^3}{16\pi^2 k_B G}\frac{1}{M}, \qquad S_{SL} = \frac{\pi k_B c^3}{2Gh}A. \tag{66}$$

Für ein schwarzes Loch mit Schwarzschildmetrik gilt

$$M = \frac{c^2 r_S}{2G}, \qquad A = 4\pi r_S^2. \tag{67}$$

Damit lautet der Wirkungsgrad (65)

$$e = 1 - C\frac{T_{SL}}{T_K}, \qquad \text{mit} \qquad C = \frac{4\pi^2 b k_B}{hc} = 7.949..., \tag{68}$$

was für $T_{SL} < T_K$ immer kleiner als der CARNOT Wirkungsgrad ist[7].

Aber auch der hierzu äquivalente Aspekt des zweiten Haupsatzes, wonach die Entropie des Gesamtsystems nicht abnehmen kann, ist erfüllt: Der Körper gibt die Strahlungsenergie $\Delta mc^2$ bei der Temperatur $T_K$ ab, seine Entropieänderung ist also

$$\Delta S_K = -\frac{\Delta mc^2}{T_K}. \tag{69}$$

Das schwarze Loch mit der Masse $M$ nimmt diese Energie auf und erfährt dadurch eine Entropieänderung von

$$\Delta S_{SL} = \frac{8\pi^2 k_B G}{hc} M^2 \left(1 - \left(1 + \frac{\Delta m}{M}\right)^2\right) > \frac{16\pi^2 k_B G}{hc^3} M \Delta mc^2 = \frac{\Delta mc^2}{T_{SL}}. \tag{70}$$

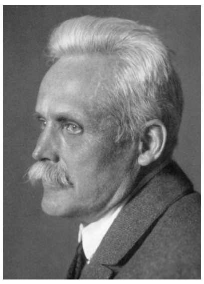
Die Entropieänderung des Gesamtsystems lautet deshalb

$$\Delta S_{ges} = \Delta S_K + \Delta S_{SL} > \left(\frac{1}{T_{SL}} - \frac{1}{T_K}\right) \Delta mc^2 > 0. \tag{71}$$

# 3 Entropie und Strahlung

*Die Entropie des Gesamtsystems ist also gleich der Summe der Entropien ihrer verschiedenen Bestandteile.*
C. CARATHEODORY

Der geneigte Leser könnte mittlerweile den Eindruck gewonnen haben, daß alle Versuche, den zweiten Hauptsatz zu verletzen nach sorgfältiger Analyse widerlegt werden können. Dem ist aber nicht so. An den folgenden Beispielen wollen wir demonstrieren, daß es auch ernstzunehmende Probleme gibt, deren Mechanismus selbst heute noch nicht glasklar durchdrungen worden ist. Hierzu wenden wir uns der Thermodynamik der Strahlung zu.


W. Wien

WILHELM WIEN (1864-1928), der Entdecker des nach ihm benannten WIENschen Verschiebungsgesetzes, hatte im Jahr 1896 als erster auf diesem Gebiet eine vermeintliche Verletzung des zweiten Hauptsatzes aufgezeigt, welche als WIENsches Paradox bekannt geworden ist [62]. Er untersuchte die Wärmestrahlung, die sich zwei Körper gleicher Temperatur zusenden. In den Strahlengang brachte er zwei NICOLsche Prismen und ein Magnetfeld zur Initiierung des FARADAY-Effektes. WIEN glaubte mit dieser Anordnung zeigen zu können, daß sich zwei anfänglich im Gleichgewicht befindliche Körper unterschiedliche Energiemengen zustrahlen und damit nach einiger Zeit im Nichtgleichgewicht sind. Aber bereits kurze Zeit später zeigte PLANCK [63] einen einfachen Fehler in WIENs Rechnungen auf, und der Zweite Hauptsatz war wieder einmal

[7] Da aber ein schwarzes Loch mit der Temperatur $T_{SL}$ keine Wärmestrahlung dieser Temperatur abgibt, könnte die beschriebene Maschine auch funktionieren, wenn $T_{SL} > T_K$ ist. Ob der CARNOT Wirkungsgrad dadurch überschritten werden kann, muß dann durch eine sorgfältige Analyse, ohne die Näherungen die zu(62) (64) geführt haben, entschieden werden. In diesem Zusammenhang machen wir auf die Tatsache aufmerksam, daß die Temperatur des schwarzen Loches sinkt, wenn diesem Energie zugeführt wird [61].

rehabilitiert. Anstelle eines Dankes an seinen Kollegen PLANCK lies WIEN stattdessen seine alte Berechnung kommentarlos fallen, erdachte eine neue Vorrichtung und etablierte erneut das WIENsche Paradox [64]. Hierzu bemerkt PLANCK [65]:

*Allein auch die neue Deduction erweist sich bei näherer Überlegung als unzulänglich...*

M. v. Laue

Die Lösung der folgenden Probleme, die sich mit Streuung, Brechung und Interferenz von Licht befassen, liegen dagegen noch teilweise im Dunkeln. Sie wurden 1906 und 1907 von dem Physiker und Begründer der Röntgenspektroskopie MAX VON LAUE (1879-1960) in zwei Arbeiten, die ihrer Zeit weit voraus waren, untersucht und eingehend diskutiert [67, 68]. LAUE war zu dieser Zeit Assistent von PLANCK.

Zur Vorbereitung betrachten wir zunächst ein unpolarisiertes Strahlenbündel mit Richtung $n_i$ und Frequenzen aus dem Intervall $[\nu, \nu + d\nu]$, welches während der Zeit $dt$ durch ein Flächenelement $N_i dA$ der Oberfläche eines warmen Körpers die Energie $2I_\nu d\nu N_i n_i dA d\Omega dt$ in den Raumwinkel $d\Omega$ transportiert. $I_\nu$ ist die Intensität der linear polarisierten Strahlung. Der Zusammenhang zwischen der Intensität und der Photonenverteilungsfunktion $f$ lautet

$$yI_\nu = \frac{h\nu^3}{c^2} f \quad \text{mit} \quad y = \frac{2}{(2\pi)^3}, \tag{72}$$

wo $f d\mathbf{k}$ die Zahldichte der Photonen mit Wellenvektoren $\mathbf{k}$ aus dem Intervall $[\mathbf{k}, \mathbf{k} + d\mathbf{k}]$ ist. Es gilt $d\mathbf{k} = k^2 dk d\Omega$ und $2\pi\nu = ck$.

Alle folgenden Überlegungen gründen sich auf die Annahme, daß das Stahlenbündel mittels der Planck-Verteilung beschrieben werden kann. Diese lautet

$$f = \frac{y}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1}, \tag{73}$$

wo $h = 6.63 \cdot 10^{-34} Js$ die PLANCK-Konstante ist. In diesem Fall können wir Energiedichte $u$ und Entropiedichte $s$ spektral zerlegen, gemäß

$$u = \int_0^\infty u_\nu d\nu \quad \text{und} \quad s = \int_0^\infty s_\nu d\nu, \tag{74}$$

mit den spektralen Dichten

$$u_\nu(\nu, T) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{y} f \quad \text{und} \quad s_\nu(\nu, T) = \frac{8\pi k_B \nu^2}{c^3} \left( \left(1 + \frac{1}{y} f\right) \ln\left(1 + \frac{1}{y} f\right) - \frac{1}{y} f \ln\left(\frac{1}{y} f\right) \right). \tag{75}$$

Im Hinblick auf die Aussage des zweiten Hauptsatzes, wonach die Entropie in adiabat abgeschlossenen Systemen nicht abnehmen kann, werden wir nun verschiedene Vorgänge mit Strahlenbündeln untersuchen.

Zunächst betrachten wir ein begrenztes Strahlenbündel, welches auf eine dünne diathermane[8] Schicht fällt. Hierdurch wird das anfängliche Strahlenbündel in ein reflektiertes

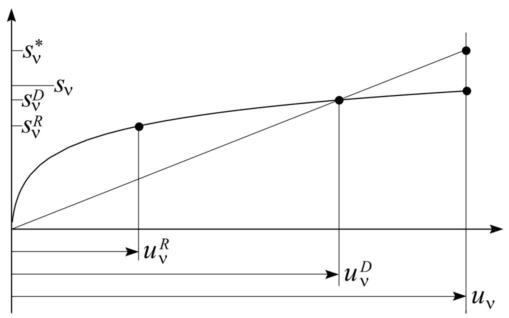
[8] Wärmedurchlässig, Wärmestrahlen nicht absorbierend.

und in ein durchgelassenes Bündel zerlegt. Wir fragen: Wie verändert sich die anfängliche spektrale Entropiedichte?

Bei Reflektion und bei Durchtritt durch eine ebene Platte bleibt $V d\nu d\Omega$ unverändert, und aus dem Energieerhaltungssatz folgt dann

$$u_\nu = u_\nu^R + u_\nu^D, \tag{76}$$

wo $u_\nu$, $u_\nu^R$ und $u_\nu^D$ die spektrale Energiedichte des einfallenden, reflektierten und durchgelassenen Strahlenbündels ist.

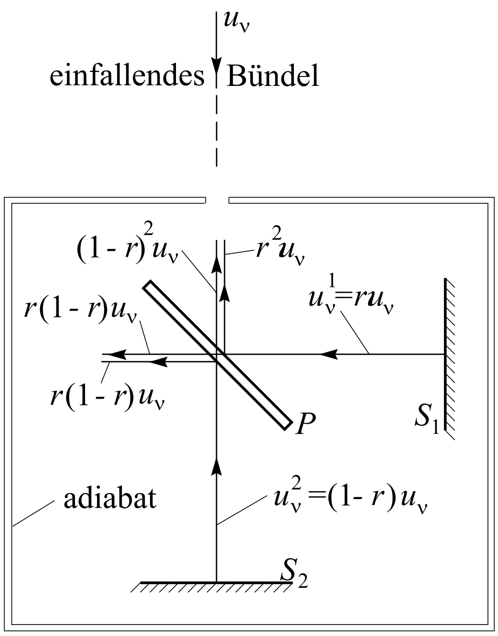



Die nebenstehende Abbildung zeigt, wie sich $s_\nu$ mit der spektralen Energiedichte ändert und die gemäß (76) zusammenhängenden Energien. Wegen $s_\nu^*/u_\nu = s_\nu^D/u_\nu^D < s_\nu^R/u_\nu^R$ und (76) läßt sich nun leicht zeigen, daß gilt

$$s_\nu < s_\nu^* < s_\nu^R + s_\nu^D. \tag{77}$$

Die spektrale Entropiedichte der beiden Teilbündel hat somit zugenommen. Ist der Prozeß also irreversibel? Max Planck hat 1907 diese Frage auch behandelt und mit ja beantwortet [66]. Im Gegensatz hierzu argumentiert von Laue wie folgt [67]: Der Prozeß kann nicht irreversibel sein, da er mittels geeignet aufgestellter Hohlspiegel vollständig rückgängig gemacht werden kann. Aber dann haben wir jetzt ein Problem.

Bevor wir dies weiter diskutieren, betrachten wir eine neue Versuchsanordnung. Wir wollen jetzt mittels Reflexion und Brechung aus einem gegebenen Strahlenbündel der obigen Art weitere *kohärente* Bündel herstellen und diese zur Interferenz bringen. Insbesondere fragen wir: Wie verhält sich die spektrale Entropiedichte in einem solchen Prozeß?




Hierzu verwenden wir die von von Laue erdachte, nebenstehend gezeichnete Anordnung. Wir betrachten einen Prozeß, der durch das von oben kommende Bündel initiiert wird. Dieses fällt auf die sehr dünne planparallele nicht absorbierende Platte $P$, erzeugt dort ein durchgehendes Bündel und ein reflektiertes Bündel, und wird von nun an nicht mehr benötigt und deshalb ausgeblendet. Die beiden neuen Bündel laufen auf die Spiegel $S_1$ und $S_2$ zu, werden dort vollständig reflektiert, so daß sie zur Platte $P$ zurücklaufen, dort teilweise reflektiert und teilweise durchgelassen werden. Der uns interessierende Prozeß ist also der Folgende: Zwei von den Spiegeln kommende Bündel erzeugen an der Platte $P$ zwei neue Paare von Bündeln. Die jeweiligen Partner interferieren und geben Anlaß zu zwei neuen Bündeln, die nach links und nach oben laufen.

Nun ist normalerweise das Reflexionsvermögen $r$ einer teilweise lichtdurchlässigen Platte vom Einfallwinkel der Strahlung und von der Wellenlänge abhängig. Allerdings wird in der Optik gezeigt, daß $r$ unabhängig von beiden Größen wird, wenn nur die Platte hinreichend dünn ist.

Es seien nun $u_\nu$, $u_\nu^1 = ru_\nu$ und $u_\nu^2 = (1-r)\,u_\nu$ die spektralen Energiedichten des mittlerweile ausgeblendeten Bündels und der von den Spiegeln $S_1$ und $S_2$ auf $P$ zulaufenden Bündeln. Nach Durchgang dieser Bündel hat das nach links laufende Paar die spektralen Energiedichten

$$u_\nu^{L1} = ru_\nu^1 = (1-r)\,ru_\nu \qquad \text{und} \qquad u_\nu^{L2} = ru_\nu^2 = r\,(1-r)\,u_\nu, \tag{78}$$

und das nach oben laufende Paar

$$u_\nu^{O1} = ru_\nu^1 = r^2 u_\nu \qquad \text{und} \qquad u_\nu^{O2} = (1-r)\,u_\nu^2 = (1-r)^2\,u_\nu. \tag{79}$$

Die linken Partner hatten das gleiche Schicksal: Jeweils ein Durchgang und eine Reflexion. Ihr Phasenunterschied $\delta_L$ ist somit Null. Die nach oben laufenden Partner hatten ungleiches erlebt: Partner 1 hatte zwei Reflexionen, während Partner 2 zwei Durchgänge hatte. Die beiden Partner vereinigen sich zu $u_\nu^L$ und $u_\nu^O$ wie folgt

$$u_\nu^L = u_\nu^{L1} + u_\nu^{L2} + 2\sqrt{u_\nu^{L1}}\sqrt{u_\nu^{L2}}\cos(\delta_L) \quad \text{und} \quad u_\nu^O = u_\nu^{O1} + u_\nu^{O2} + 2\sqrt{u_\nu^{O1}}\sqrt{u_\nu^{O2}}\cos(\delta_O) \tag{80}$$

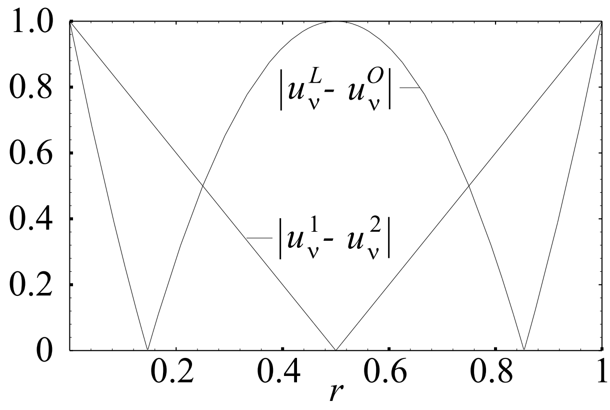
Aus dem Energieerhaltungssatz, nämlich

$$u_\nu^L + u_\nu^O = u_\nu^1 + u_\nu^2 = u_\nu, \tag{81}$$

folgt nun $\delta_O = \pi$. Die Gleichungen (80) liefern dann

$$u_\nu^L = 4r\,(1-r)\,u_\nu \quad \text{und} \quad u_\nu^O = (1-2r)^2\,u_\nu. \tag{82}$$

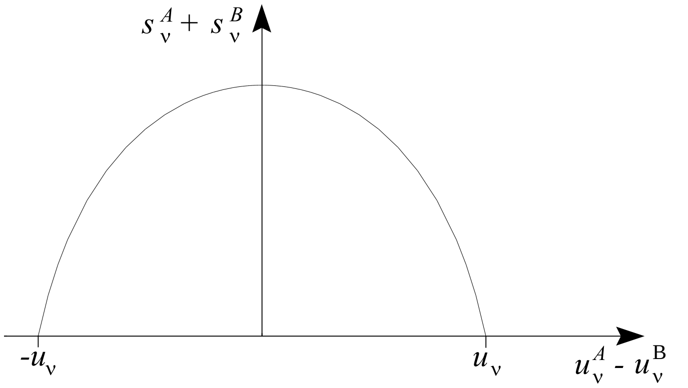
Wir bilden
$$\left|u_\nu^1 - u_\nu^2\right| = |2r-1|\,u_\nu \quad \text{und} \quad \left|u_\nu^L - u_\nu^O\right| = \left|8r - 1 - 8r^2\right|u_\nu, \tag{83}$$




und wir lesen aus dem nebenstehenden Graph ab, daß für $1/4 \leqq r \leqq 3/4$ gilt

$$\left|u_\nu^L - u_\nu^O\right| \geqq \left|u_\nu^1 - u_\nu^2\right|. \tag{84}$$

Fazit: Wenn der Reflexionskoeffizient so gewählt wird, daß er zwischen 0.25 und 0.75 liegt, dann ist die Energiedifferenz der neuen Bündel $L$ und $O$ gegenüber den anfänglichen Bündeln 1 und 2 größer geworden. Schließlich bilden wir wegen der Additivität der Entropie die Summe der spektralen Entropiedichten $s_\nu^A + s_\nu^B$ zweier Strahlenbündel $A$ und $B$, wo $A$ und $B$ für $L$ und $O$ bzw. für 1 und 2 stehen. Die Energieerhaltung (76) impliziert, daß $s_\nu^A + s_\nu^B$ nur eine Funktion von $u_\nu^A - u_\nu^B$ ist.




Diese Abhängigkeit ist der Abbildung zu entnehmen. Fazit: Wenn der Reflexionskoeffizient so gewählt wird, daß er zwischen 0.25 und 0.75 liegt, dann hat die spektrale Entropiedichte der neuen Bündel $L$ und $O$ gegenüber der spektralen Entropiedichte der anfänglichen Bündel 1 und 2 abgenommen. Da wir ein adiabates System vor uns haben, ist somit derjenige Aspekt des zweiten Hauptsatzes verletzt, wonach die Entropie eines adiabaten Systems nicht abnehmen kann.

Zusammenfassend halten wir fest: Reflexion und Brechung haben zu einer Zunahme der Entropie geführt und wurden deshalb von MAX PLANCK als irreversible Prozesse angesehen. Ferner gibt es Interferenzprozesse, in denen die Entropie abnimmt. Da diese aber benutzt werden können um mittels geeignet angebrachter ideal reflektierender Hohlspiegel den Prozeß von Reflexion und Brechung rückgängig zu machen, gibt es ein Problem. Übrigens läßt sich der Prozeß in dem hier beschriebenen von LAUEschen Versuchsaufbau leicht rückgängig machen, wenn nur $r = 1/2$ gewählt wird.

Was aber ist nun VON LAUEs Resumee? Er sagt, ausgedrückt in unseren Worten: In einem System kohärenter oder auch teilkohärenter Strahlenbündel[9], ist die Entropie nicht mehr additiv! Denn die Entropie eines Systems ist mit der Zahl der Realisierungen seiner Mikrozustände gemäß BOLTZMANNs Formel $S = k_B \ln(W)$ verknüpft. Besteht das System aus zwei Teilsystemen mit $S_1 = k_B \ln(W_1)$ und $S_2 = k_B \ln(W_2)$ , dann ist die Entropie $S$ des Gesamtsystems nur dann durch $S = S_1 + S_2$ gegeben, falls $W = W_1 W_2$. Diese letzte Beziehung setzt aber die Unabhängigkeit der Mikrozustände der Teilsysteme voraus, und dies ist in kohärenten oder teilkohärenten Strahlenbündeln nicht realisiert.

# References


[1] Y. A. Smorodinsky, *Temperature*, MIR Publishers Moscow.

[2] D. G. Fahrenheit, R. A. F. de Reaumur, A. Celsius, *Abhandlungen über Thermometrie*, Hrsg. A. J. von Oettingen, Ostwald's Klassiker der Exakten Wissenschaften Nr. 57, Leipzig (1894).

[3] H. Dingel, *The Scientific Adventure* (S. 27), Pitman & Sons, London (1952).

[4] G. Galilei, *Le Opere di Galileo Galilei*, Hrsg. A. Favaro, Edizione Nationale, IX, 32 (1890-1909).

[5] M. Luther, *Die Bibel oder die ganze Heilige Schrift* , Vom Deutschen Evangelischen Kirchenausschuß genehmigter Text, Privilegierte Würtembergische Bibelanstalt, Stuttgart (1937)

[6] V. Hamp, M. Stenzel, J. Kürzinger, *Die Heilige Schrift des Alten und Neuen Testamentes*, Vom II. Vatikanischen Konzil genehmigter Text, Pattloch Verlag, Würzburg (1962)


[9] Teilkohärente Strahlenbündel entstehen beispielsweise wenn real reflektierende und brechende Substanzen betrachtet werden, die selbst auch Strahlung aussenden.

[7] Anonymus letter to the Editor, *Heaven is hotter than Hell*, Applied Optics, Vol. 11, Nr. 8, Anhang 14 (1972).

[8] G. Bugge, *Das Buch der großen Chemiker*, Verlag Chemie Weinheim (1955).

[9] P. S. Laplace, *Traité de Méchanique Céleste* (1823), in Œuvres Complètes de Laplace, Tome 5 (8182).

[10] J. Fourier, *The Analytical Theory of Heat* (1822), Cambridge University Press (1877).

[11] S. Carnot, *Betrachtungen über die Bewegende Kraft des Feuers* (1824), Ostwald's Klassiker der Exakten Wissenschaften Nr. 37, Frankfurt a. M. (1996).

[12] R. Mayer, *Die Mechanik der Wärme*, Hrsg. A. J. von Oettingen, Ostwald's Klassiker der Exakten Wissenschaften Nr. 180, Leipzig (1911).

[13] J. P. Joule, *On the existence of an equivalent relation between heat and the ordinary forms of mechanical power* (1845), in Joules Scientific Papers, Vol. I, S. 202 (1887).

[14] H. Helmholtz, *Über die Erhaltung der Kraft*, Ostwald's Klassiker der Exakten Wissenschaften Nr. 1, Leipzig (1889).

[15] I. Müller, *Thermodynamics*, Pitman London (1985).

[16] C. Truesdell, *The Tragicomical History of Thermodynamics 1822-1854*, Springer Berlin (1980).

[17] R. Clausius, *Über die Bewegende Kraft der Wärme* (1850), Ostwald's Klassiker der Exakten Wissenschaften Nr. 99, Leipzig (1921).

[18] R. Clausius, *Über eine veränderte Form des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie*, Poggendorf's Annalen **93**, 481 (1854).

[19] I. Müller, *Thermodynamics and Statistical Mechanics of Fluids and Mixtures of Fluids*, Lecture Notes einer Sommerschule in Bari, Italien 1976, publiziert als Quaderno Consiglio Nazionale delle Ricerche (1978).

[20] R. Clausius, *Über verschiedene für die Anwendung bequeme Formen der Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie*, Poggendorff's Annalen 2, **125**, 353 (1865).

[21] S. G. Brusch, *Die Temperatur der Geschichte*, Vieweg Braunschweig (1986).

[22] O. Spengler, *Der Untergang des Abendlandes*, Beck'sche Verlagsbuchhandlung, München (1917).

[23] W. Thomson, *On the dynamical theory of heat, with numerical results deduced from Mr. Joule's equivalent of a thermal unit, and M. Regnault's observations on steam*,Trans. R. S. Edingburgh **20**, 261 (1851).

[24] C. Caratheodory, *Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik*, Math. Annalen, **67** (1909).

[25] M. Planck, *Über die Begründung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik*, Sitzungsberichte der Preußischen Akademie der Wissenschaften der mathematisch-physikalischen Klasse, S. 453-463 (1926), enthalten in M. Planck, *Physikalische Abhandlungen und Vorträge*, Band II, S. 618-628, Vieweg Braunschweig (1958).

[26] J. C. Maxwell, *Theory of Heat*, Longmans Green & Co, London (1871).

[27] L. Boltzmann, *Weitere Studien über das Wärmegleichgewicht unter Gasmolekülen*, Wien. Sitzungsber. II **66**, 275 (1872).

[28] H. Poincaré, *Sur le problème des trois corps et les équations de dynamique*, in Acta math. **13** (1890).

[29] W. Nietzsche, *Die Ewige Wiederkunft*, in *Der Wille zur Macht*, Gesammelte Werke Nr. 19, München (1926).

[30] L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie II Teil, J. A. Barth, Leipzig (1898).

[31] L. Boltzmann, Bemerkungen über einige Probleme der mechanischen Wärmetheorie, Wien. Sitzungsber. II, **75**, 62 (1877).

[32] M. Planck, *Das Gesetz der schwarzen Strahlung*, Dokumente der Naturwissenschaft, Bd. 9, Hrg. A. Hermann, Battenberg München (1968).

[33] E. Zermelo, *Über einen Satz der Dynamik und die mechanische Wärmelehre*, Wied. Ann. **57**, 485 (1896).

[34] E. Zermelo, *Über mechanische Erklärungen irreversibler Vorgänge. Eine Antwort auf Hrn. Boltzmann's "Entgegnung"*, Wied. Ann. **60**, 392 (1897).

[35] L. Boltzmann, *Entgegnung auf die Wärmetheoretischen Betrachtungen des Hrn. E. Zermelo*, Wied. Ann. **57**, 773 (1896).

[36] L. Boltzmann, *Zu Hrn. Zermelos Abhandlung "Über mechanische Erklärungen irreversibler Vorgänge"*, Wied. Ann. **60**, 776 (1897).

[37] I. Müller, *Grundzüge der Thermodynamik*, Springer Berlin (1994).

[38] I. Müller, T. Ruggeri, *Extended Thermodynamics*, Springer Tracts in Natural Philosophy Vol. 37, Springer Berlin (1993).

[39] B. D. Colemann, W. Noll, *The Thermodynamics of Elastic Materials with Heat Conduction and Viscosity*, Arch. Rational Mech. Anal., **13** (1963).

[40] H. Grad, *Principles of the Kinetic Theory of Gases*, Handbuch der Physik, XII, Springer Berlin (1958).

[41] W. Dreyer, P. Strehlow, *Quantenthermodynamik und ihre Bedeutung für thermische Präzisionsmessungen*, Mitteilungen für die Physikalisch Technische Bundesanstalt (1993).

[42] M. Planck, *Theorie der Wärmestrahlung* (1912), J. A. Barth, Leipzig (1966).

[43] A. Witt, *Unterdrückte Entdeckungen und Erfindungen*, Ullstein Buch Nr. 34942, Berlin (1993).

[44] I. Müller, *Durch eine äußere Kraft erzwungene Bewegung der mittleren Masse eines linearen Systems von N durch Federn verbundenen Massen*, Diplomarbeit, Inst. f. Th. Physik, TH Aachen (1962).

[45] W. Weiss, I. Müller: *Light Scattering and Extended Thermodynamics*, Continuum Mech. Thermodyn. **7**, 1-55 (1995).

[46] C. Maxwell, *On the Dynamical theory of Gases*, Philosophical Transactions, Vol. CLVII 534 (1866)

[47] C. Maxwell, *Final Equilibrium of Temperature*, Zusatz vom 17. Dez. 1866 zu [46].

[48] L. Boltzmann, *Über das Wärmegleichgewicht von Gasen, auf welche äußere Kräfte wirken*, Wien. Sitzungsber. II **72**, 427 (1876).

[49] L. Boltzmann, *Über die Aufstellung und Integration der Gleichungen, welche die Molecularbewegung in Gasen Bestimmen*, Wien. Sitzungsber. II **74**, 503 (1876).

[50] J. Loschmidt, *Über den Zustand des Wärmegleichgewichts eines Systems von Körpern mit Rücksicht auf die Schwerkraft I*, Wien. Sitzungsber. II, **73**, 128 (1876).

[51] J. Loschmidt, *Über den Zustand des Wärmegleichgewichts eines Systems von Körpern mit Rücksicht auf die Schwerkraft II*, Wien. Sitzungsber. II, **73**, 366 (1876).

[52] J. Loschmidt, *Über den Zustand des Wärmegleichgewichts eines Systems von Körpern mit Rücksicht auf die Schwerkraft III*, Wien. Sitzungsber. II, **75**, 287 (1877).

[53] J. Loschmidt, *Über den Zustand des Wärmegleichgewichts eines Systems von Körpern mit Rücksicht auf die Schwerkraft IV*, Wien. Sitzungsber. II, **76**, 209 (1877).

[54] R. von Dallwitz-Wegner, *Die atmosphärische Temperaturabnahme nach oben und ähnliche Erscheinungen als Wirkung der Schwerkraft, der Sama-Zustand der Materie,* Z. Physik **15**, 280 (1923).

[55] R. von Dallwitz-Wegner, *Der Zustand der oberen Schichten der Atmosphäre*, Z. Physik **14**, 296 (1923).

[56] P. Ehrenfest, *Ein alter Trugschluß betreffs des Wärmegleichgewichtes eines Gases im Schwerefeld*, Z. Physik **17**, 421 (1923).

[57] A. Trupp, *Energy, Entropy - On the occasion of the 100th anniversary of Josef Loschmidt's death: Is Loschmidt's greatest discovery still waiting for its discovery?*, Internet, http://users.aol.com/atrupp/ (1996).

[58] R. C. Tolman, P. Ehrenfest, *Temperature Equilibrium in a Static Gravitational Field*, Phys. Rev. **36**, 1791 (1930).

[59] C. Eckart, *The Thermodynamics of Irreversible Processes III: Relativistic Theory of the Simple Fluid*, Phys. Rev. **58,** 919 (1940).

[60] J. D. Bekenstein, *Black Holes and Entropy*, Phys. Rev. D, **7**, 2333 (1973).

[61] P. C. W. Davis, *The thermodynamic theory of black holes*, Proc. R. Soc. Lond. A., **353**, 499 (1977).

[62] W. Wien, *Temperatur und Entropie der Strahlung*, Wied. Ann. **52**, 132 (1894).

[63] M. Planck, *Ein vermeintlicher Widerspruch des magnetooptischen Faraday-Effektes mit der Thermodynamik*, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **2**, 206 (1900).

[64] W. Wien, Zur Theorie der Strahlung schwarzer Körper. Kritisches, Ann. d. Phys **3**, 530 (1900).

[65] M. Planck, *Kritik zweier Sätze des Hrn. W. Wien*, Ann. d. Phys. **3**, S 764 (1900).

[66] M. Planck, *Entropie und Temperatur strahlender Wärme*, Ann. d. Physik **1**, 719 (1900).

[67] M. von Laue, *Zur Thermodynamik der Interferenzerscheinung*, Ann. d. Phys. **20**, S.365 (1906).

[68] M. von Laue, *Die Entropie von partiell kohärenten Strahlenbündeln*, Ann. d. Phys. **23**, S.1 (1907).