Irreversibilität und Zweiter Hauptsatz

Von *Wolfgang Muschik*, Berlin

I. Einleitung

Das alltägliche Leben zeigt, daß es Vorgänge gibt, die unumkehrbar sind: Eine Blume verblüht, ein Glas zerbricht, ein Stein fällt ins Wasser, ein Mensch wird alt. Ovid sagt: *Alles zernagt die Zeit.* So wie im täglichen Leben gibt es auch in der Physik unumkehrbare Vorgänge: Ein Kasten ist durch einen Schieber in zwei Teilkästen geteilt. In einem der beiden Teilkästen befindet sich ein Gas, in dem anderen sei Vakuum. Wird nun der Schieber gezogen, so diffundiert das Gas in das Vakuum und wird sich nach einer Zeit, von Schwankungen abgesehen, gleichmäßig im Kasten verteilen. Wird nun ein kinematografischer Film dieser Diffusion einem Beobachter rückwärts vorgeführt, so sieht dieser, wie das zunächst gleichmäßig im gesamtem Kasten verteilte Gas sich ohne ersichtlichen Anlaß in einen der Teilkästen begibt und wie dann der Schieber geschlossen wird. Der Beobachter wird sogleich versichern, daß er einen solchen Vorgang noch nicht beobachtet habe, und daß er vermute, ihm werde wohl ein Film versehentlich rückwärts vorgeführt. Diese Erfahrung des Beobachters soll nun zu einer Definition für unumkehrbare Vorgänge ausgenutzt werden.

Zunächst muß zwischen dem Originalvorgang und seinem rückwärts vorgeführten kinematografischen Bild unterschieden werden: Der Originalvorgang soll von nun an als *Prozeß* bezeichnet werden, während das, was man im rückwärts laufenden Film sieht, *bewegungsgekehrter Prozeß* genannt werden soll. Weiterhin soll zwischen *möglichen* und *unmöglichen* Prozessen unterschieden werden. 'Möglich' meint, daß ein solcher Prozeß auch in der Natur beobachtet werden kann; 'unmöglich' heißt, daß ein solcher Prozeß bisher nicht beobachtet wurde und vermutet wird, daß er auch nicht in der Natur vorkommt. In den Begriffen 'möglich' und 'unmöglich' steckt die Naturerfahrung des Beobachters. Nun läßt sich eine Definition für 'unumkehrbar' (irreversibel) leicht angeben:

Definition: Ein möglicher Prozeß heißt *irreversibel*, falls sein bewegungsgekehrter Prozeß unmöglich ist, d.h. in der Natur nicht vorkommt.

Ob also ein Prozeß nun irreversibel ist oder nicht, hängt nach dieser Definition von der Erfahrung des Beobachters ab. Dies ist eine mißliche Situation, weil doch die Erfahrungen verschiedener Beobachter durchaus verschieden sein können. Daher benötigt man ein allgemeines Kriterium für die Irreversibilität eines Prozesses. Ein solches Kriterium wird durch den *Zweiten Hauptsatz* in seinen unterschiedlichen Formulierungen gegeben, die in den nächsten Abschnitten behandelt werden. Dabei beschränken wir uns hier auf die phänomenologische Beschreibung von Systemen, also auf Thermodynamik ohne statistischen oder transporttheoretischen Hintergrund.

Bevor jedoch die formalen Kriterien für Irreversibilität besprochen werden, soll die Frage aufgeworfen werden, *warum* denn der eingangs erwähnte Prozeß , die Diffusion ins Vakuum, irreversibel ist, d.h. warum also sein bewegungsgekehrter Prozeß nicht in der Natur beobachtet wird. Um ihn zu beobachten, müßte zu einem Zeitpunkt eine Bewegungsumkehr hergestellt werden, d.h. die Impulse aller Teilchen müßten augenblicklich invertiert werden. Eine solche Präparation eines Systems ist für ein Vielteilchensystem nicht möglich. Daher lassen sich keine Anfangsbedingungen herstellen, so daß der bewegungsgekehrte Prozeß ablaufen könnte. Eigen[1] nennt diese Ursache für Irreversibilität, nämlich die Unmöglichkeit bestimmte Anfangsbedingungen herzustellen, *schwache Zeitlichkeit*. Im Gegensatz dazu steht die starke Zeitlichkeit, die im Abschnitt IV besprochen wird.

II. Die Clausiussche Ungleichung

Wie in der Einleitung ausgeführt, gibt es in der Natur keine bewegungsgekehrten Prozesse zu irreversiblen Prozessen, weil die Anfangsbedingungen, die zu solchen Prozessen führen würden, nicht präparierbar sind. Diese Tatsache wird in der Thermodynamik durch den Zweiten Hauptsatz ausgedrückt, den es in unterschiedlichen Formulierungen gibt[2]. Um eine verbale Formulie-

[1] *M. Eigen*,Evolution und Zeitlichkeit, Die Zeit, Schriften der Carl Friedrich von Siemens Stiftung, Bd 6, Oldenbourg (1983), S.45

[2] *W. Muschik*, Formulations of the Second Law - Recent Developments, J. Phys. Chem. Solids 49 (1988) 709-720

rung des Zweiten Hauptsatzes niederschreiben zu können, benötigen wir zwei Begriffe, den des *Perpetuum mobile 2. Art* und den des *Reibungsprozesses*. Diese beiden Begriffe sollen nun erläutert werden.

Um ein spezielles Perpetuum mobile 2. Art handelt es sich bei den im folgenden beschriebenen Prozeß: Ein Schiff besitzt eine Maschine, die die Energie für den Antrieb des Schiffes dem Meer entzieht, das sich durch den Entzug dieser Energie abkühlt. Obwohl der Energieerhaltungssatz nicht verletzt ist -die Antriebsenergie wird ja dem Meer entzogen- gibt es eine solche Maschine, genannt *Kelvin-Maschine*, nicht: Sie wäre ein Perpetuum mobile 2. Art, das Wärme, dem Meere entzogen, total in Arbeit verwandeln würde. Wohl aber gibt es in der Natur den inversen Prozeß: Arbeit läßt sich, z.B. durch Reibung, total in Wärme umwandeln, was als Reibungsprozeß bezeichnet wird. Nun läßt sich eine verbale Formulierung des Zweiten Hauptsatzes angeben:

2. Hauptsatz I: *Es gibt kein Perpetuum mobile 2. Art, wohl aber existiert der Reibungsprozess.*

Sowohl der Reibungsprozeß als auch der nichtexistierende Kelvin-Prozeß lassen sich durch thermodynamische Diagramme darstellen[3], die eine übersichtliche Herleitung der *Clausiusschen Ungleichung* aus der verbalen Formulierung I des Zweiten Hauptsatzes gestatten. Diese Ungleichung stellt nun die analytische Formulierung des Zweiten Hauptsatzes, hier für geschlossene Systeme[4], dar:

2. Hauptsatz II: Alle möglichen Kreisprozesse in geschlossenen Systemen erfüllen die Clausiussche Ungleichung

$$\oint \frac{\dot{Q}(t)}{T^*(t)} dt \leq 0. \tag{1}$$

Hierbei ist $\oint$ das Wegintegral längs eines Kreisprozesses [5], $\dot{Q}(t)$ ist die zwischen

[3] Vgl. *W. Muschik*, Thermodynamical Algebra, Second Law, and Clausius' Inequality at Negative Absolute Temperatures, J. Non-Equilib. Thermodyn. 14 (1989) 173-198

[4] Das sind Systeme, die keinen Stoff mit ihrer Umgebung austauschen.

[5] Genauer ist $\oint$ längs eines Kreisprozesses zu erstrecken, der mindestens einen

dem System und seiner Umgebung ausgetauschte Wärmemenge pro Zeiteinheit zum Zeitpunkt t und $T^*(t)$ ist die absolute Temperatur der Umgebung, die stets als im Gleichgewicht vorausgesetzt wird. Dabei ist Gleichgewicht wie folgt definiert:

Definition: Zeitunabhängige Zustände isolierter Systeme heißen *Gleichgewichtszustände*. In ihrer Gesamtheit bilden sie den *Gleichgewichtsteilraum*.

Diese Definition verlangt ebenso wie das Wegintegral (1), daß ein *Zustandsraum* für das betrachtete System gewählt wurde[6], was hier nicht genauer ausgeführt werden kann.

Der oben besprochene Kelvin-Prozeß widerspricht der Clausiusschen Ungleichung (1) deshalb, weil der Wärmeübergang $\dot{Q}(t)$ auf die Kelvin-Maschine, sowie die absolute Temperatur $T^*(t)$ zu allen Zeiten positiv sind. Daß der bewegungsgekehrte Diffusionsprozeß, der die Clausiussche Ungleichung verletzt, in der Natur nicht vorkommt, wurde schon erörtert.

Ist ein System im Gleichgewicht, so ist es definitionsgemäß zeitunabhängig und abgeschlossen. Daher folgt für das Gleichgewicht $\dot{Q}(t) = 0$, und in der Clausiusschen Ungleichung steht das Gleichheitszeichen für Gleichgewichtszustände. Betrachtet man eine Trajektorie, die nur aus Gleichgewichtszuständen besteht, so gibt es diese in der Natur als Prozeß in Strenge nicht, da kein realer Prozeß nur aus Gleichgewichtszuständen bestehen kann: Er würde dann nicht laufen. Diese Gleichgewichtstrajektorien haben aber eine wichtige Bedeutung: Sie sind als Grenzelemente in der Clausiusschen Ungleichung enthalten, nämlich für den Fall des Gleichheitszeichens, und als Gleichgewichtstrajektorien besitzen sie keinen ausgezeichneten Durchlaufungssinn, wie etwa ein möglicher Prozeß. Daher wird definiert:

Definition: Gleichgewichtstrajektorien heißen *reversible Prozesse*.

Aus der Clausiusschen Ungleichung folgen andere Formulierungen des Zweiten Hauptsatzes, die nun besprochen werden.

Gleichgewichtszustand enthält: Vgl. hierzu *W. Muschik*, Aspects of Non-Equilibrium Thermodynamics, World Scientific, Singapore (1990) Sect. 5.4

[6]Vgl. hierzu *W. Muschik/R. Domínguez-Cascante*, On extended thermodynamics of discrete systems, Physica A 233 (1996) 523 - 550

III. Entropieproduktion

Die Clausiussche Ungleichung (1) wird nun in eine Gleichung umgeschrieben, indem die über den Kreisprozeß aufintegrierte *Entropieproduktion* Σ hinzugefügt wird:

$$\oint \left[\frac{\dot{Q}(t)}{T^*(t)} + \Sigma(t) \right] dt = 0, \qquad \oint \Sigma(t) dt \geq 0. \tag{2}$$

Für den bewegungsgekehrten Kreisprozeß gilt $\oint \Sigma dt \leq 0$, weil die Entropieproduktion Σ eine auf die Zeiteinheit bezogene Größe ist. Daher gilt nach den Definitionen für irreversible und reversible Prozesse

$$\oint \Sigma dt > 0 \qquad \text{für irreversible Prozesse,} \tag{3}$$

$$\oint \Sigma dt = 0 \qquad \text{für reversible Prozesse.} \tag{4}$$

Somit ergibt sich die zu (1) gleichwertige Aussage

2. Hauptsatz III: Alle möglichen Prozesse in geschlossenen Systemen erfüllen die *Dissipationsungleichung*

$$\oint \Sigma dt \geq 0, \tag{5}$$

die das Vorzeichen von Σ nicht festlegt. Die mit (3) und (4) verträgliche Wahl des Vorzeichens von Σ verlangt eine verschärfte Formulierung des Zweiten Hauptsatzes, weil vom Vorzeichen eines Integrals nicht auf das Vorzeichen des Integranden geschlossen werden kann. Diese verschärfte zeitlich lokale Formulierung lautet:

2. Hauptsatz IV: Zu allen Zeiten t gilt die verschärfte Dissipationsungleichung

$$\Sigma(t) > 0, \qquad \text{längs irreversibler Prozesse,} \tag{6}$$

$$\Sigma(t) = 0, \qquad \text{längs reversibler Prozesse.} \tag{7}$$

Die Verschärfung der Dissipationsungleichung (5) besteht darin, daß eine definite Entropieproduktion anstelle von (5) so eingeführt wird, daß zu jedem möglichen Nichtgleichgewichtszustand eine strikt positive Entropieproduktion gehört, während Gleichgewichtszustände durch eine verschwindende Entropieproduktion gekennzeichnet sind.

Der Integrand von (2) wird als *Entropierate* bezeichnet

$$\dot{S}(t) := \frac{\dot{Q}(t)}{T^*(t)} + \Sigma(t). \tag{8}$$

Ob die Entropierate die Zeitableitung einer Zustandsfunktion S ist, hängt von der Interpretation von (2) ab. Wird (2) für beliebige Kreisprozesse angenommen, so ist die Entropierate $\dot{S}$ tatsächlich die Zeitableitung der *Entropie* S. Ob aber (2) für beliebige Kreisprozesse gilt, hängt von der Wahl des Zustandsraums ab. Im allgemeinen gilt (2) nicht für beliebige Kreisprozesse, sondern nur für solche, die mindestens einen Gleichgewichtszustand enthalten[5]. Dann ist die Entropierate auch keine Zeitableitung einer Zustandsfunktion, sondern ein Funktional der Prozeßgeschichte[7], d.h. die Eigenschaften des betrachteten Systems hängen von seiner Vorgeschichte ab. Beispiele für eine solche Prozeß abhängigkeit der Materialeigenschaften des Systems sind Hysterese-Effekte, z.B. in Ferromagneten (siehe Abb. 1), oder Nachwirkungseffekte beim Altern von Stoffen, wie z.B. das Kriechen von Beton. In jedem Fall folgt aber aus (8) und (2) das sogenannte *Einbettungsaxiom* für die Entropierate

$$\oint \dot{S}(t)dt = 0, \tag{9}$$

das für Zeitableitungen und Funktionale gilt.

Mit der verschärften Dissipationsungleichung (6) ergibt sich aus (8) eine weitere Formulierung des Zweiten Hauptsatzes:

2. Hauptsatz V: Längs irreversibler adiabatischer[8] Prozesse ist die Entropierate positiv

$$\dot{S} > 0. \tag{10}$$

[7]Ein Funktional stellt eine Abbildung dar, die auf Prozessen definiert ist, d.h. der Wert des Funktionals wird auch durch Zustände, die das System in der Vergangenheit durchlaufen hat, beeinflußt. Eine Funktion dagegen ist auf dem Zustandsraum definiert und nicht auf Trajektorien in ihm: Vgl. *W. Muschik*, Fundamentals of Non-Equilibrium Thermodynamics, in: *W. Muschik* (Ed) Non-Equilibrium Thermodynamics with Application to Solids, Springer Wien 1993, Sect. 2

[8]adiabatisch heißt ohne Wärmeübergang: $\dot{Q} = 0$

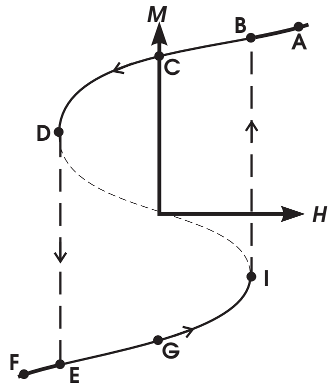

Abbildung 1: Darstellung eines Materialfunktionals M, das auf dem Zustandsraum H definiert ist. Der Wert des Funktionals ist geschichtsabhängig: So gehören zu $M = 0$ je nach Vorgeschichte verschiedene Werte von M, hier C und G.

IV. Starke Zeitlichkeit

Bevor wir das Einbettungsaxiom (9) auswerten, wollen wir am Beispiel einer Hysterese eine zweite Ursache für Irreversibilität diskutieren. Falls Materialeigenschaften durch Funktionale dargestellt werden, falls also Materialeigenschaften von der Prozeßgeschichte abhängen, ergibt sich die Möglichkeit der Verzweigung (siehe Abb.1).

Ein System befinde sich im Zustand A und entwickle sich über B und C nach D. Hier nun findet in der Materialeigenschaft M ein Sprung von D nach E statt, und das System erreicht den Zustand F. Nun sei angenommen, daß die Zeitentwicklung der Variablen H invertierbar ist. Dies entspricht nicht der Bewegungsumkehr, denn es werden nicht die Impulse (Geschwindigkeiten) aller Teilchen gekehrt, sondern nur die Zeitableitungen eines Satzes von Variablen werden invertiert. Diese Annahme ist auch realistisch, denn es gibt solche Variable, wie z.B. ein äußeres Magnetfeld. Nach Inversion der Zeitableitungen dieser Variablen läuft das System zurück nach E. Von F

kommend gibt es in E für das System keine Ursache, den Sprung nach D zu vollziehen. Vielmehr durchläuft das System die Zustände G und I auf dem 'unteren' Blatt des Materialfunktionals M, das mehrdeutig ist. So gehören G und C zum gleichen Zustand $H = 0$, G auf dem unteren Blatt, C auf dem oberen. Wird in I der Wert von H weiter erhöht, so springt das System vom unteren Blatt auf das obere nach B. Bei weiterer Erhöhung von H kommt das System in seinen Ausgangszustand A zurück. Der Weg von $A, B, C, ..., I, B, A$ beschreibt eine *Hysterese*. Je nach Vorgeschichte gehören zum Zustand $H = 0$ verschiedene M-Werte.

Aufgrund der Verzweigungen in B und E liegt Irreversibilität vor: Das System läuft bei Kehrung von H nicht auf dem gleichen Weg zurück, weil z.B. bei E der 'richtige' Wert von H vorliegt, so daß ein Sprung nach D nicht stattfindet. Die orientierten Sprünge $D \to E$ und $I \to B$ sind *Katastrophen* im Thomschen Sinne[9]. Eigen nennt die Irreversibilität, die aufgrund von Katastrophen entsteht, die *starke Zeitlichkeit* eines Prozesses[1].

Wie schon erläutert, liegt bei starker Zeitlichkeit Irreversibilität vor. Darüber hinaus sind die Prozesse, obgleich determiniert, *unvorhersagbar*: Wird das System z.B. in die Nähe des Zustands D gebracht, so kann es bei festgehaltenen äußeren Bedingungen durch thermische Schwankungen nach E übergehen. Ob es dies wirklich tut und wie lange man auf den Sprung zu warten hat, ist für das spezielle System unvorhersagbar und nur im Mittel über viele Systeme berechenbar. Hat aber das System den Sprung nach E vollführt, so kann es durch Schwankungen aufgrund der Irreversibilität nicht nach D zurückspringen. Starke Zeitlichkeit ist also durch Unvorhersagbarkeit und Irreversibilität gekennzeichnet.

V. Entropie

Nun soll das Einbettungsaxiom (9) ausgewertet werden. Dazu betrachten wir einen reversiblen Kreisprozeß $\mathcal{K}$, der definitionsgemäß ganz im Gleichgewichtsteilraum verläuft. Aus (9) wird dann

$$\mathcal{K} \oint \dot{S} dt = 0, \quad \text{für alle } \mathcal{K} \text{ aus dem Gleichgewichtsteilraum.} \qquad (11)$$

[9]Vgl. *R. Thom*, Structural Stability and Morphogenesis, Benjamin London, 1975

Da (11) für alle Kreisprozesse im Gleichgewichtsteilraum gilt, ist $\dot{S}$ die Zeitableitung einer auf dem Gleichgewichtsteilraum definierten, und bis auf eine Konstante eindeutigen Funktion, genannt *Gleichgewichtsentropie* S^{eq}. Für Kreisprozesse außerhalb des Gleichgewichtsteilraums trifft diese Argumentation nicht zu, weil (9) wie (2) nicht für beliebige Kreisprozesse gilt, sondern nur für solche, die mindestens einen Gleichgewichtszustand enthalten[5]. Die Gleichgewichtsentropie ist nicht prozeßabhängig, also kein Funktional der Prozeßgeschichte. Deshalb gilt für einen reversiblen Prozeß $\mathcal{C}$ zwischen den Gleichgewichtszuständen $B(eq)$ und $A(eq)$

$$\mathcal{C}\int_{B(eq)}^{A(eq)} \dot{S}dt = S_A^{eq} - S_B^{eq}. \tag{12}$$

Nun betrachten wir einen *adiabatischen* irreversiblen Prozeß

$$\mathcal{F} : A(eq) \longrightarrow B(eq), \quad \dot{Q}(t) = 0, \tag{13}$$

der von einem Gleichgewichtszustand A startet und in einem solchen B endet. Von B nach A wird eine Gleichgewichtstrajektorie, d.h. also ein reversibler Prozeß betrachtet

$$\mathcal{R} : B(eq) \longrightarrow A(eq), \quad \Sigma(t) = 0. \tag{14}$$

Die Aneinanderreihung beider Prozesse ergibt einen Kreisprozeß , für den (9) unter Berücksichtigung von (13) angeschrieben wird:

$$0 = \oint \dot{S}(t)dt = \mathcal{F}\int \Sigma(t)dt + \mathcal{R}\int \dot{S}dt. \tag{15}$$

Daraus ergibt sich wegen (6) und (12) eine weitere Formulierung des Zweiten Hauptsatzes:

2. Hauptsatz VI: Verläuft ein irreversibler Prozeß zwischen zwei Gleichgewichtszuständen eines Systems von $A(eq)$ nach $B(eq)$, so nimmt die Gleichgewichtsentropie des Systems zu:

$$S_B^{eq} > S_A^{eq}. \tag{16}$$

Aus (8) werden wir nun eine Nichtgleichgewichtsentropie herleiten. Dazu wird ein irreversibler Prozeß $\mathcal{T}$ in einem isolierten System betrachtet

$$\mathcal{T} : C \longrightarrow D(eq), \quad \dot{Q} = 0, \tag{17}$$

und (8) wird längs $\mathcal{T}$ aufintegriert

$$\mathcal{T} \int_C^D \dot{S}(t)dt = \mathcal{T} \int_C^D \Sigma(t)dt = S_D^{eq} - S_C. \tag{18}$$

Mit (6) folgt daraus eine weitere Formulierung des Zweiten Hauptsatzes

2. **Hauptsatz VII**: Die Gleichgewichtsentropie isolierter Systeme ist stets größer als die Entropie eines jeden Nichtgleichgewichtszustands des gleichen Systems:

$$S_D^{eq} > S_C. \tag{19}$$

Bemerkenswert ist, daß sich aus (18) die Existenz einer Funktion *Nichtgleichgewichtsentropie* ergibt, falls die Entropieproduktion geschichtsunabhängig ist

$$S_C = S_D^{eq} - \mathcal{T} \int_C^D \Sigma(t)dt, \tag{20}$$

und falls im Verlaufe von $\mathcal{T}$ keine Verzweigungen auftreten, so daß gemäß (17) aus C stets $D(eq)$ im isolierten System eindeutig folgt.

VI. Feldformulierung

Die acht besprochenen Formulierungen des Zweiten Hauptsatzes beziehen sich ausnahmslos auf *diskrete Systeme*. Das sind Systeme, die sich über einen Raumbereich erstrecken, sich von einer Umgebung abgrenzen, und die durch Größen beschrieben werden, die zum gesamten System gehören. Diese Größen wie Σ, $\dot{S}$, S^{eq}, S_C sind keine Felder, d.h. sie hängen nicht vom Ort ab, sondern beziehen sich auf das gesamte diskrete System.

Will man ein System genauer beschreiben als dies durch das Konzept des diskreten Systems möglich ist, so müssen die physikalischen Größen durch

Felder beschrieben werden. Man erhält eine *Feldformulierung* der Thermodynamik[10], die die Bilanzgleichungen für Masse, Impuls, Drehimpuls, Gesamtenergie, innere Energie und Entropie und die Materialgleichungen enthält. Hier ist im Zusammenhang mit dem Zweiten Hauptsatz nur die Entropiebilanz von Interesse. Sie lautet:

$$\partial_t(\rho s) + \nabla \cdot [\rho s \boldsymbol{v} + \boldsymbol{\Phi}] - \gamma = \sigma. \tag{21}$$

Die in (21) auftretenden Felder haben die folgende Bedeutung:

$$\begin{aligned}
\rho(\boldsymbol{x}, t) &= \text{Massendichte,} && (22)\\
s(\boldsymbol{x}, t) &= \text{spezifische}^{11}\text{Entropie,} && (23)\\
\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x}, t) &= \text{materielle Geschwindigkeit,} && (24)\\
\boldsymbol{\Phi}(\boldsymbol{x}, t) &= \text{konduktive}^{12}\text{Entropiestromdichte,} && (25)\\
\gamma(\boldsymbol{x}, t) &= \text{Entropiezufuhr}^{13}, && (26)\\
\sigma(\boldsymbol{x}, t) &= \text{Entropieproduktionsdichte}^{14}. && (27)
\end{aligned}$$

Die partielle Zeitableitung ist als ∂_t, die Ortsableitung als ∇ bezeichnet. Der Zweite Hauptsatz in Feldformulierung lautet nun:

2. Hauptsatz VIII: Für mögliche und reversible Prozesse ist das Feld der Entropieproduktionsdichte zu allen Zeiten an jedem Ort nicht negativ:

$$\sigma(\boldsymbol{x}, t) \geq 0. \tag{28}$$

Die Entropieproduktion eines diskreten Systems $\mathcal{G}$ läßt sich aus ihrer Dichte ermitteln, wobei die folgende Ungleichung sich aus (28) ergibt:

$$\Sigma(t) = \int_{\mathcal{G}} \sigma(\boldsymbol{x}, t) dV \geq 0. \tag{29}$$

Daher folgt die Formulierung IV des Zweiten Hauptsatzes aus VIII. Dies zeigt, daß die verschiedenen Formulierungen des Zweiten Hauptsatzes nicht

[10] siehe Fußnote [7], Sect.6
[11] auf die Masse bezogene
[12] der geschwindigkeitsunabhängige Anteil
[13] Entropieänderung durch Volumeneffekte, z.B. Absorption
[14] Entropieänderung durch Irreversibilität

unabhängig voneinander sind. Wie sie im einzelnen miteinander verknüpft sind, wird im nächsten Abschnitt untersucht.

VII. Logische Abhängigkeiten

Wir haben hier acht unterschiedliche, aber nicht voneinander unabhängige Formulierungen des Zweiten Hautsatzes kennengelernt. Die hier zusammengestellten sind sicherlich nicht vollständig, denn es geht das Sprichwort, 'daß es soviele Zweite Hauptsätze wie Autoren gibt'[15]. Wir haben es hier mit acht Formulierungen zu tun, deren Abhängigkeit voneinander nun erörtert wird.

Wie schon am Ende des letzten Abschnitts gezeigt, gilt

$$\mathsf{VIII} \longrightarrow \mathsf{IV}, \tag{30}$$

und im zweiten Abschnitt wurde vor (1) bemerkt, daß sich

$$\mathsf{II} \longleftrightarrow \mathsf{I}. \tag{31}$$

beweisen läßt[3]. Da aus (6) und (7) direkt (5) folgt, gilt

$$\mathsf{IV} \longrightarrow \mathsf{III}. \tag{32}$$

Ebenso folgt V (10) mit (8) direkt aus IV

$$\mathsf{IV} \longrightarrow \mathsf{V}, \tag{33}$$

und ebenso ist aus dem Übergang von (18) nach (19) ist die Aussage

$$\mathsf{IV} \longrightarrow \mathsf{VII} \tag{34}$$

abzulesen. Weiter folgen aus der Definition der Entropierate (8) und dem Einbettungsaxiom ($\mathsf{E\text{-}Ax}$) (9) durch Integration und Einsetzen die beiden Aussagen

$$\mathsf{II} \wedge \mathsf{E\text{-}Ax} \longrightarrow \mathsf{III}, \qquad \mathsf{III} \wedge \mathsf{E\text{-}Ax} \longrightarrow \mathsf{II}. \tag{35}$$

[15] Vgl. K. Hutter, The foundations of thermodynamics, its basic postulates and implications, Acta Mech. 27 (1977), S.1

Aus dem Übergang von (15) nach (16) ist die Aussage

$$\mathsf{IV} \wedge \mathsf{E\text{-}Ax} \longrightarrow \mathsf{VI} \tag{36}$$

abzulesen. Die sieben Aussagen (30) bis (36) müssen nun ausgewertet werden.

Zunächst muß man erkennen, daß das Einbettungsaxiom (9) wegen seines axiomatischen Charakters als Forderung an die Entropierate eine immer richtige Aussage ist: Es gibt keine Entropierate, die (9) nicht erfüllt. Damit stellt in (35) und (36) E-Ax keine Einschränkung in den logischen Aussagen dar, und wir erhalten:

$$\mathsf{II} \longrightarrow \mathsf{III}, \qquad \mathsf{III} \longrightarrow \mathsf{II}, \qquad \mathsf{IV} \longrightarrow \mathsf{VI}. \tag{37}$$

Aus den beiden ersten Aussagen folgt sofort

$$\mathsf{II} \longleftrightarrow \mathsf{III}. \tag{38}$$

Als Ergebnis erhalten wir das folgende Diagramm:

$$\begin{array}{cc}
\boxed{\mathrm{VIII}} & \\
\downarrow & \\
\boxed{\mathrm{IV}} & \\
\downarrow & \\
\multicolumn{2}{c}{\boxed{\mathrm{V}\qquad \mathrm{VI}\qquad \mathrm{VII}\qquad\qquad \mathrm{III}}\ ,} \\
 & \updownarrow \\
 & \boxed{\mathrm{II}} \\
 & \updownarrow \\
 & \boxed{\mathrm{I}}
\end{array}$$

das wir im nächsten Abschnitt erörtern werden.

VII. Diskussion

Die logische Struktur des Diagramms nach (38) zeigt folgendes: Auf seiner rechten Seite stehen die Formulierungen I, II und III des Zweiten Hauptsatzes, die zeitlich integrale Aussagen darstellen. Auf der linken Seite finden wir die zeitlich lokalen Formulierungen IV bis VIII. Die Inklusionspfeile zeigen an, in welcher Richtung die verschiedenen Aussagen auseinander folgen. So sind die verbale Formulierung I, die Clausiussche Ungleichung II und die Dissipationsungleichung III gleichwertige zeitlich integrale Fassungen des Zweiten Hauptsatzes. Sie sind allgemeiner als die zeitlich lokalen Formulierungen, die -wie die Pfeile zeigen- sich nicht aus den zeitlich globalen herleiten lassen. Die speziellste Fassung zeigt der Zweite Hauptsatz in der Feldformulierung VIII, aus der alle anderen hergeleitet werden können.

Nun erhebt sich jedoch die Frage, ob man durch die verschärften Formulierungen VIII und IV, die ja für weniger Prozesse als III gelten, nicht solche in der Natur vorkommenden Prozesse verlieren kann, die $\sigma \geq 0$ oder $\Sigma \geq 0$ nicht zu allen Zeiten und an allen Orten erfüllen, wohl aber das zeitlich integrale Kriterium III. Wie das folgende Beispiel zeigt, ist das immer dann der Fall, wenn Felder schnell genug geschaltet werden können:

Wir betrachten ein Sedimentationsgleichgewicht in einem starken Beschleunigungsfeld, das in sehr kurzer Zeit abgeschaltet wird. Dann bewegen sich die Teilchen in dem nun feldfreien Raum in einem irreversiblen Prozeß auf eine bis auf Schwankungen gleichmäßige Verteilung zu. Wird nun das gleiche Feld, bevor Gleichgewicht erreicht wird, schnell wieder eingeschaltet, so bewegen sich die Teilchen infolge ihrer Trägheit gegen das eingeschaltete Feld, bis dieses die Teilchenbewegung invertiert. Dieser sehr kurzfristige Teilprozeß sieht wie ein unmöglicher Prozeß aus, da für ihn $\Sigma < 0$ gilt. Natürlich ist dieser Teilprozeß ein möglicher, weil seine Anfangsbedingungen durch Schalten des äußeren Feldes herstellbar sind. Daher trifft für diesen Prozeß das zeitlich differentielle Kriterium IV nicht zu, wohl aber gilt das zeitlich integrale Kriterium III, falls das ursprüngliche Sedimentationsgleichgewicht wieder hergestellt wird, d.h. der Kreisprozeß geschlossen wird. Daß dieser Prozeß ein irreversibler ist, erkennt man an seinem bewegungsgekehrten Prozeß, der erfahrungsgemäß unmöglich ist und für den auch III nicht zutrifft.

Das Fazit aus diesem Beispiel ist, daß zeitlich lokale Kriterien für Irreversibilität nur für *gealterte Zustände* zutreffen, das sind solche, für die Eingriffe in das System, z.B. das Schalten eines Feldes, hinreichend lange zurückliegen. Selbst wenn man sich auf gealterte Zustände von Systemen einschränkt, erhebt sich die folgende Frage[16]: Was bewirkt die verschärfte Formulierung VIII des Zweiten Hauptsatzes ? Ist sie *prozeß-selektierend*, d.h.

[16] Vgl. *W. Muschik/H. Ehrentraut*, An Amendment to the Second Law, J. Non-Equilib. Thermodyn. 21 (1996) 175 - 192

werden Prozesse verboten, die VIII verletzen, oder ist sie *material-selektierend*, d.h. es gibt in der Natur nur Stoffe, die VIII erfüllen. Diese Frage läßt sich aus (28) nicht eindeutig beantworten, weil VIII keine Aussage für den Fall macht, in dem $\sigma < 0$. Das bedeutet aber, daß der Zweite Hauptsatz in der verschärften Formulierung VIII nicht vollständig ist, d.h. VIII ist nicht ausreichend, um die Frage nach der Einschränkung der Prozesse oder des Materials zu beantworten. Daher benötigt man einen *Zusatz zum Zweiten Hauptsatz*, falls die Formulierung VIII benutzt wird. Dieser Zusatz lautet[15]:

Außer im Gleichgewicht gibt es keine reversiblen Prozeßrichtungen im Zustandsraum.

Dies Axiom ist leicht zu interpretieren: Ist das betrachtete System in einem Nichtgleichgewichtszustand, so kann es diesen nicht reversibel verlassen. Wäre also VIII prozeß-selektierend, so gäbe es Prozesse, die durch VIII ausgeschlossen sein würden, d.h. für die irgendwo im System zu einer Zeit die Entropieproduktionsdichte negativ sein würde. In diesem Falle gäbe es aber mindestens eine reversible Prozeßrichtung[15], die nach dem Zusatz-Axiom verboten ist. Daher ist VIII mit dem Zusatz-Axiom material-selektierend: Die Gleichungen, die das Material beschreiben, müssen so beschaffen sein, daß VIII stets erfüllt ist. Weiter läßt sich zeigen[15], daß die Entropieproduktionsdichte in großen Zustandsräumen[17] eine Zustandsfunktion ist.

VIII. Zusammenfassung

Nach Eigen gibt es zwei Ursachen für Irreversibilität: die schwache und die starke Zeitlichkeit. Die schwache Zeitlichkeit der Irreversibilität beruht auf der Tatsache, daß sich beliebige Anfangsbedingungen für Vielteilchensysteme nicht präparieren lassen. Daher sind Prozesse, die solche nicht präparierbaren Zustände als Anfangszustände hätten, in der Natur nicht zu beobachten, d.h. es gibt in diesem Sinne unmögliche Prozesse. Nun sind bewegungsgekehrte Prozesse von in der Natur vorkommenden Prozessen im allgemeinen unmögliche Prozesse. Wenn also der bewegungsgekehrte Prozeß unmöglich ist, dann wird der Originalprozeß als irreversibel bezeichnet. Die starke Zeitlichkeit der Irreversibilität beruht darauf, daß Prozeßtrajektorien Verzweigungen besitzen können, so daß der bewegungsgekehrte Prozeß unmöglich, und damit der

[17] das sind solche Zustandsräume, auf denen die Materialeigenschaften keine Funktionale sind, vgl. [7]

Originalprozeß irreversibel ist.

Phänomenologisch definierte Maße für Irreversibilität sind durch verschiedene Formulierungen des Zweiten Hauptsatzes gegeben. Diese zerfallen in zwei Klassen: die allgemeineren zeitlich integralen Formulierungen, wie die Clausiussche Ungleichung oder die Dissipationsungleichung, und die zeitlich lokalen Formulierungen wie die Nichtnegativität des Feldes der Entropieproduktionsdichte. Die logischen Abhängigkeiten der unterschiedlichen Formulierungen wurden erörtert. Dabei ergab sich folgendes:

1. Durch unterschiedliche Formulierungen des Zweiten Hauptsatzes werden unterschiedliche Irreversibilitätsmaße eingeführt.
2. Die zeitlich lokalen Formulierungen des Zweiten Hauptsatzes sind in zweierlei Hinsicht nicht vollständig: Sie gelten nur für hinreichend gealterte Systeme, und sie geben keine Auskunft darüber, ob durch den Zweiten Hauptsatz Prozesse oder Stoffeigenschaften eingeschränkt werden.
3. Deshalb sind auch für die Beschreibung gealterter Systeme die zeitlich lokalen Formulierungen unvollständig und müssen durch einen Zusatz ergänzt werden.
4. Dieser Zusatz zur lokalen Formulierung des Zweiten Hauptsatzes sagt aus, daß Nichtgleichgewichtszustände nicht reversibel verlassen werden können.
5. Die zeitlich integralen Formulierungen des Zweiten Hauptsatzes sind im Gegensatz zu den zeitlich lokalen untereinander äquivalent.
6. Mit der Entropieproduktion ist auch stets eine Nichtgleichgewichtsentropie definiert, deren zeitliche Änderung dem Einbettungsaxiom genügt.

Für Bemerkungen und Hinweise zu dieser Arbeit danke ich Dr. H.Ehrentraut und Dr. C.Papenfuß.