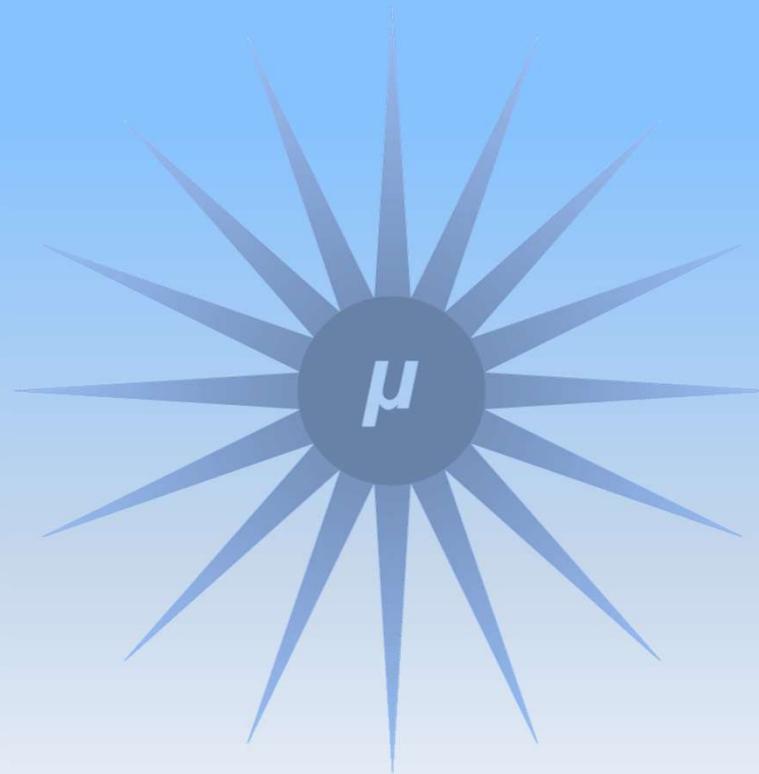


4. Entropie und Temperatur

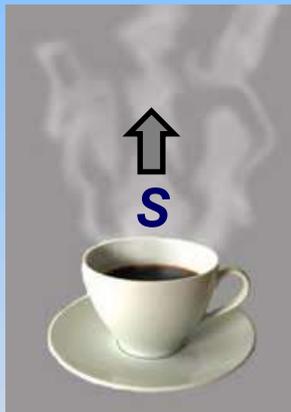


Entropie – das schwarze Schaf

Entropie S und **Temperatur T** Kernbegriffe der Wärmelehre während die Temperatur jedermann geläufig ist, gilt die Entropie als besonders schwierig, als „schwarzes Schaf“



Doch warum meidet man eigentlich die Entropie?



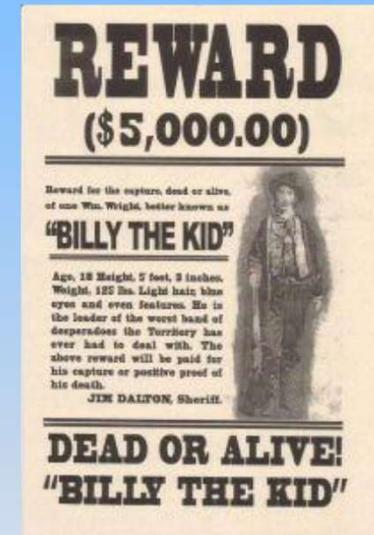
Denn an sich ist sie etwas ganz Einfaches: recht genau das, was man sich im Alltag unter Wärme vorstellt! Sie ist, grob gesagt, das Etwas, was der Kaffee verliert, wenn er in der Tasse erkaltet, was man in einem Suppentopf anreichern muss, um das Kochgut zu erwärmen usw.

leider wurde früher der Name „Wärme“ an andere Größe vergeben
 ⇒ Entropie nur abstrakt einföhrbar, d. h. *indirekt* durch Integration eines aus Energie und Temperatur gebildeten Quotienten definiert
 ⇒ Entropie auch atomistisch deutbar als Maß für die Wahrscheinlichkeit des Zustandes eines Systems aus vielen Teilchen

„Steckbrief“ der Entropie

in der Chemie muss jedoch aus atomistischen Vorstellungen auf das Handeln im Labor geschlossen werden, d.h., man muss auf einer Ebene gewonnene Einsichten auf die andere übertragen können – und das möglichst *direkt*

Entropie daher zunächst anhand einiger typischer, leicht beobachtbarer Eigenschaften charakterisiert, ganz so, wie man eine gesuchte Person mit Hilfe gut erkennbarer, für sie bezeichnender („phänomenologischer“) Merkmale beschreibt (z. B. Körpergröße, Haarfarbe usw.), Steckbrief einer gesuchten Person
 Beispiel für ein solches Merkmalsbündel



⇒ Ziel ist eine Art „Steckbrief“ der Entropie zu entwerfen, der ausreicht, um sie als messbare physikalische Größe zu definieren

Makroskopische Eigenschaften der Entropie

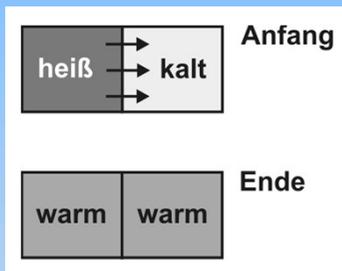
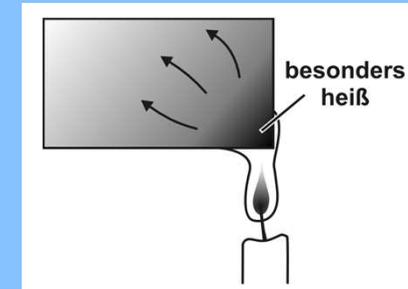
- Entropie als gewichtsloses, strömungsfähiges Etwas vorstellbar, das in jedem Ding unserer Umwelt enthalten ist wie Stoffmenge, Energie, Ladung usw. **mengenartige** Größe, d.h. Maß für Menge von etwas, was man sich im Raum verteilt denkt Entropiedichte hoch, wenn viel Entropie auf engem Raum zusammengedrängt ist, niedrig, wenn sie dünn verteilt ist
- Entropie verändert Zustand des Gegenstandes in auffälliger Weise enthält er (z.B. Stück Wachs) wenig Entropie, empfindet man ihn als kalt, enthält er viel Entropie, als warm Entropiemenge ständig erhöht \Rightarrow Objekt beginnt zu glühen, schmilzt und verdampft letztlich (z.B. Eisenklotz) oder es wandelt und zersetzt sich auf andere Weise (z.B. Holzkloben)



\Rightarrow **Entropie bei allen Wärmeeffekten im Spiele, sie kann als deren eigentliche Ursache angesehen werden**

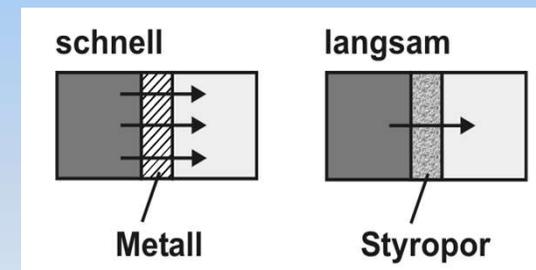
Makroskopische Eigenschaften der Entropie

- Entropie hat die Neigung, sich **auszubreiten**: in einem gleichförmigen Körper verteilt sie sich von selbst mehr oder weniger schnell gleichmäßig über das ganze Volumen



berühren sich zwei verschieden warme Körper, fließt Entropie von dem wärmeren auf den kälteren Körper

manche Stoffe leiten Entropie gut, wie Silber, Kupfer, andere lassen Entropie nur langsam hindurch, wie Holz, Styropor



gute Entropieleiter werden eingesetzt, um Entropie über kurze Distanzen zu übertragen (**konduktive** Leitung)

über größere Distanzen Entropie **konvektiv** transportiert

Makroskopische Eigenschaften der Entropie

schlechte Entropieleiter hingegen werden benutzt, um Entropie einzudämmen

„Eisblockwette“ in Wörgl / Tirol: wärmegegedämmter Eisblock 8 Wochen lang Sonne, Wind und Wetter ausgesetzt, Hülle aus Holz auf Passivhausniveau (13 cm starke Brettsper Holz-Elemente und 24 cm dicke mineralische Dämmung)



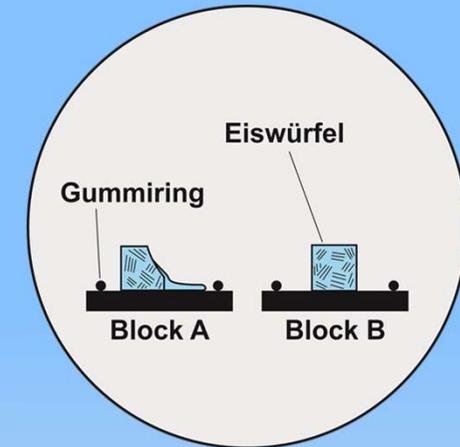
nahezu 90 % des Eisblockes blieben erhalten

Eisschmelzen auf Blöcken

3.1

Versuchsdurchführung:

Beide Blöcke haben Raumtemperatur. Trotzdem fühlt sich der eine kalt, der andere jedoch warm an. Danach wird auf jeden Block etwas Eis gelegt.



<https://www.job-stiftung.de/index.php?eisschmelzen-auf-bloecken>

Eisschmelzen auf Blöcken

3.1

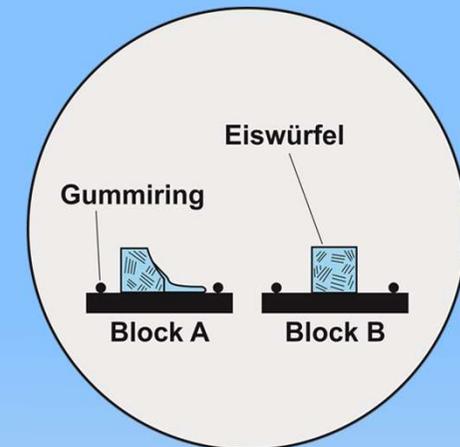


Versuchsdurchführung:

Beide Blöcke haben Raumtemperatur. Trotzdem fühlt sich der eine kalt, der andere jedoch warm an. Danach wird auf jeden Block etwas Eis gelegt.

Beobachtung:

Das Eis auf Block A, der sich kälter anfühlte, schmilzt weitaus schneller.

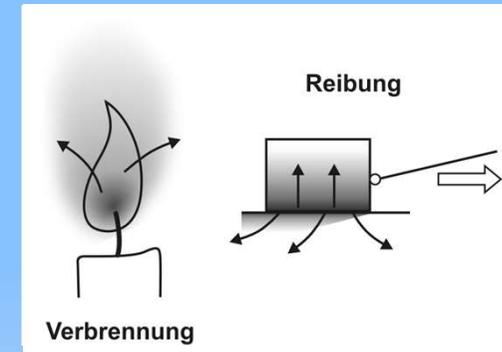


Erklärung:

Block A besteht aus Aluminium, Block B aus Styrodur. Aluminium ist ein guter Entropieleiter, Styrodur ein schlechter. Entropie fließt stets in Richtung eines Temperaturgefälles. Aluminium überträgt sie von der (wärmeren) Tischplatte zum (kälteren) Eis, das daraufhin zu schmelzen beginnt. Aus dem gleichen Grund fühlt sich auch der Metallblock zu Beginn kühler an, denn Entropie wird von der Hand weggeleitet.

Makroskopische Eigenschaften der Entropie

- Entropie lässt sich leicht **erzeugen**; sie entsteht z.B. in großen Mengen in der Flamme eines Ölbrenners, auf den reibenden Oberflächen einer Scheibenbremse usw., praktisch überall, wo sich etwas in der Natur verändert



- bemerkenswerteste Eigenschaft der Entropie jedoch, dass sie praktisch bei allen Vorgängen entsteht, dass man aber keine Mittel kennt, eine einmal entstandene Entropiemenge wieder zu zerstören
gesamter Vorrat an Entropie kann also nur zunehmen, **niemals abnehmen!**

ist bei einem Vorgang Entropie entstanden, kann er folglich nicht umgekehrt werden, der Vorgang ist **unumkehrbar** oder **irreversibel** [wenn das betrachtete System von entropiedichten (= wärmedichten oder adiabatischen) Wänden eingeschlossen ist]

Zweiter Hauptsatz

da es Energie kostet, Entropie zu erzeugen, diese aber nicht wieder verschwinden kann, hat es den Anschein, als ginge hier Energie verloren; erst in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts setzte sich Erkenntnis durch, dass die Energie auch unter diesen Umständen erhalten bleibt; diese Einsicht bildet seitdem als **1. Hauptsatz der Thermodynamik** einen der Grundpfeiler des ganzen Lehrgebäudes

Aussage, dass Entropie erzeugt, aber nicht zerstört werden kann, Inhalt des **2. Hauptsatzes der Thermodynamik**

Fassen wir zusammen:

ENERGIE KANN WEDER ERSCHAFEN NOCH VERNICHTET WERDEN
(1. HAUPTSATZ).

ENTROPIE KANN ZWAR ERZEUGT, ABER NICHT ZERSTÖRT WERDEN
(2. HAUPTSATZ).

Molekularkinetische Deutung der Entropie

was ist das nun für ein Etwas, welches in der Materie strömt und diese, wenn es in größerer Menge darin enthalten ist, beim Berühren mit der Hand warm oder gar heiß erscheinen lässt?

seit mehr als zwei Jahrhunderten bemüht man sich, die Wärmeerscheinungen auf Bewegungen der Atome zurückzuführen: je wärmer ein Körper ist, desto heftiger und regelloser schwingen, kreiseln, wirbeln die Atome, desto größer ist die Unruhe und desto höher die *atomare Unordnung*

Größe Entropie aus atomistischer Sicht Maß für

- die *Menge* der atomaren Unordnung in einem Körper
- und zwar hinsichtlich *Art, Lage und Bewegung* der Atome, genauer gesagt, hinsichtlich jedweden Merkmals, durch das sich Atomgesamtheiten voneinander unterscheiden können

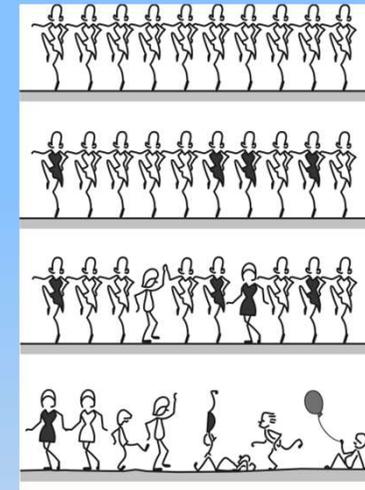
hier stellen sich nun zwei Fragen:

Molekularkinetische Deutung der Entropie

1) Was bedeutet Unordnung hinsichtlich Art, Lage und Bewegung?

Parkwiese im Sommer: Gewimmel rennender, sitzender, liegender Leute ohne Ordnung in ihrer Verteilung oder ihren Bewegungen

Gegenbeispiel: Tanzgruppe einer Revue: Stellung, Bewegung und Kostümierung im ganzen Verband wohlgeordnet



gleiches gilt für die Welt der Atome

Unordnung in Art und Verteilung der Atome, aber auch in ihrer Bewegung (mehr oder minder starke *Unruhe*), liefert wichtigen Beitrag zur Entropie

Molekularkinetische Deutung der Entropie

2) Was hat man sich unter Menge von Unordnung vorzustellen?

häusliche Büchersammlung, die ein Besucher völlig durcheinander gebracht hat: Ausmaß der Unordnung scheint groß, doch in wenigen Stunden ist alter Zustand wiederhergestellt; d. h. trotz hoher Unordnungsdichte ist die Menge der Unordnung klein

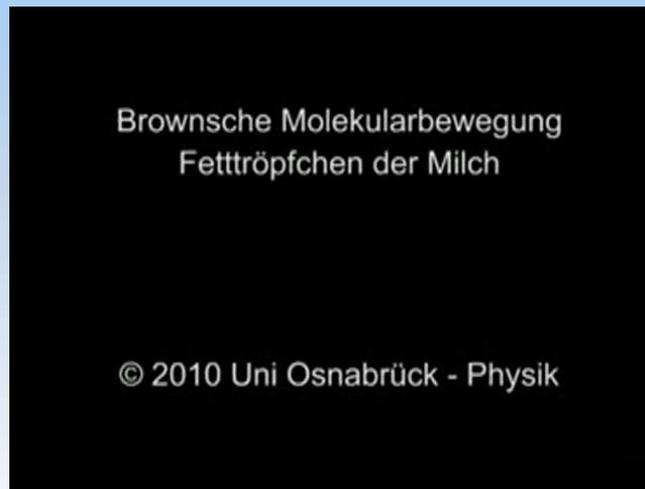
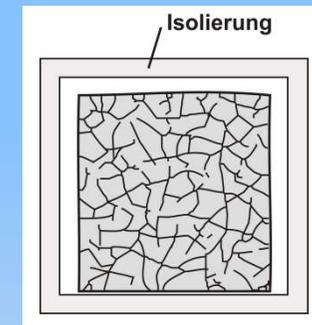


große Universitätsbibliothek, in der nur jeder hundertste Band falsch eingeordnet ist: Unordnung auf ersten Blick kaum erkennbar, jedoch Mühe, verstellte Bücher an ihre Plätze zurückzuschaffen, unvergleichlich größer; d. h. Dichte der Unordnung gering, gesamte Menge aber sehr groß

Entropieerhaltung

atomare Unordnung in einem warmen Gegenstand und damit seine Entropie hat nun bemerkenswerte und wohlbestimmte Eigenschaften in thermisch isoliertem, ungestörtem Gegenstand bleibt atomare Unordnung und Unruhe unvermindert und zeitlich unbegrenzt erhalten, d.h.

jeder Körper *enthält* Entropie, deren Menge S nicht abnehmen kann, wenn er entropiedicht umhüllt ist



Unruhe äußert sich direkt sichtbar in BROWNScher Bewegung, zittriger, regelloser Wanderung winzigster, in einer Flüssigkeit aufgeschwemmter (z.B. Fetttröpfchen in Milch) oder in einem Gas aufgewirbelter Teilchen (z.B. Rauchteilchen in Luft) (Versuch 3.2)

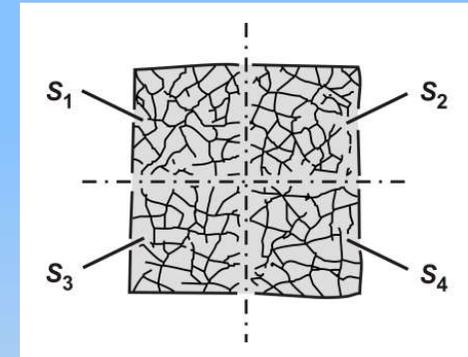
<https://www.youtube.com/watch?v=sK43JPkPYcA>

Entropieerhaltung

Körper enthält je nach Zustand mehr oder weniger Entropie, nach Art und Zustand gleiche Körper enthalten gleiche Entropiemengen

Entropie eines zusammengesetzten Körpers entspricht Summe der Entropien seiner Teile, was unmittelbar aus dem mengenartigen Charakter der Größe folgt

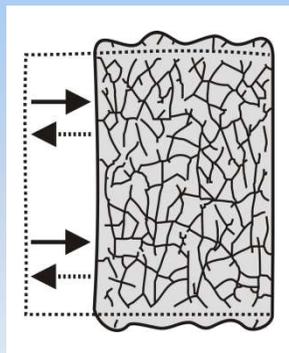
$$S_{\text{ges}} = S_1 + S_2 + S_3 + S_4$$



Fazit: Entropie in einem Körper ist **mengenartige** (oder **extensive**) Größe, die neben anderen Größen dessen Zustand bestimmt

Entropieerhaltung

verdichtet man *entropiedicht* eingeschlossene Materie *vorsichtig* (z. B. Gas in Zylinder mit Kolben), nimmt Unruhe im Innern zu, Teilchenbewegung wird schneller, da Atom, das auf anderes Teilchen stößt, beschleunigt zurückprallt – wie vom Schläger getroffener Tennisball entlasten wir danach die Materie allmählich, beruhigen sich die Atome wieder, ursprünglicher Zustand stellt sich wieder ein



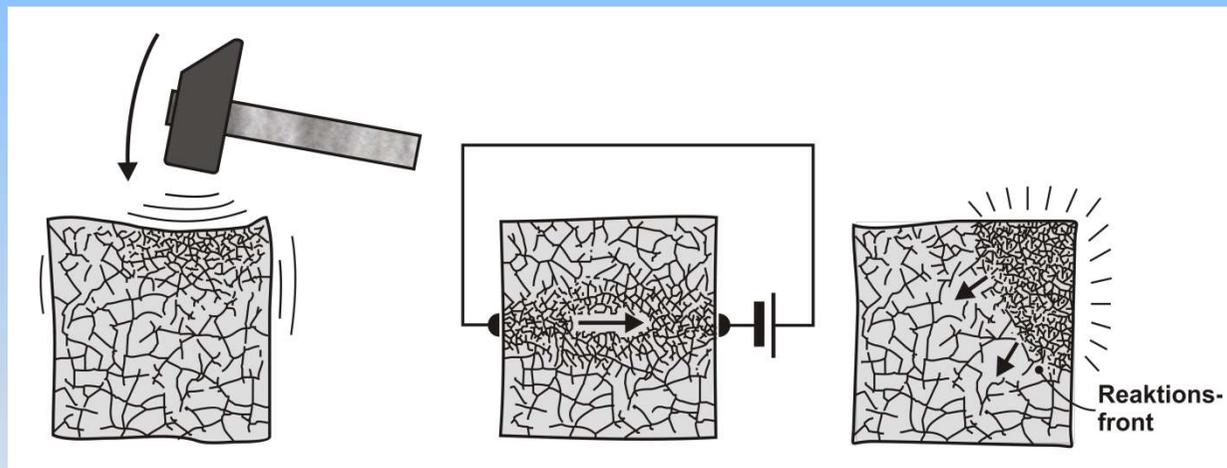
atomare Unordnung bleibt hier *erhalten*, Unruhe im verdichteten Zustand stärker, zugleich aber Bewegungsspielraum der Atome eingengt

⇒ Umfang der atomaren Unordnung nimmt beim *vorsichtigen* Zusammendrücken oder Dehnen nicht zu- und dann wieder ab, sondern bleibt unverändert

Fazit: Die Entropie bleibt bei **umkehrbaren (reversiblen)** Vorgängen erhalten.

Entropieerzeugung

Unordnung wächst jedoch in einem *entropiedicht* eingeschlossenen Körper, wenn atomares Gefüge nachhaltig gestört wird, z.B. durch Schlag mit einem Hammer, durch Hindurchschicken eines Ladungsstroms, durch eine chemische Umsetzung usw.



Entropie verteilt sich dabei mehr oder weniger schnell vom Ort der Entstehung über den ganzen Körper

Zweiter Hauptsatz

alle diese *entropieerzeugenden* Vorgänge sind **unumkehrbar** (**irreversibel**); ist also Entropie auf diese Weise entstanden, werden wir sie nicht wieder los, es sei denn, es gelingt uns, sie in die Umgebung abzuschieben, aber das verhindert die Wärmedämmung. Halten wir fest: In einem entropiedicht umhüllten Körper kann die Entropie zwar zunehmen, aber nie abnehmen; allenfalls bleibt ihre Menge erhalten = **2. Hauptsatz der Thermodynamik**

Wir können auch formulieren: Die Entropie in einem *thermisch isolierten* System nimmt bei irreversiblen Vorgängen stets zu, bei reversiblen Prozessen bleibt sie hingegen konstant:

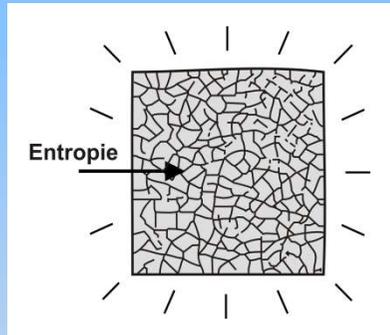
$$\Delta S = S(t_2) - S(t_1) \begin{matrix} \text{irrev.} \\ \geq 0 \\ \text{rev.} \end{matrix} \quad \text{für } t_2 > t_1 \quad \text{in thermisch isoliertem System}$$

t: Zeit

Zusammenhang gilt erst recht für *abgeschlossenes* System

Wirkungen wachsender Entropie

erhöht man die Entropie und damit die atomare Unordnung im Innern eines Materiestückes laufend, macht sich dies bald in bestimmten äußeren Wirkungen bemerkbar

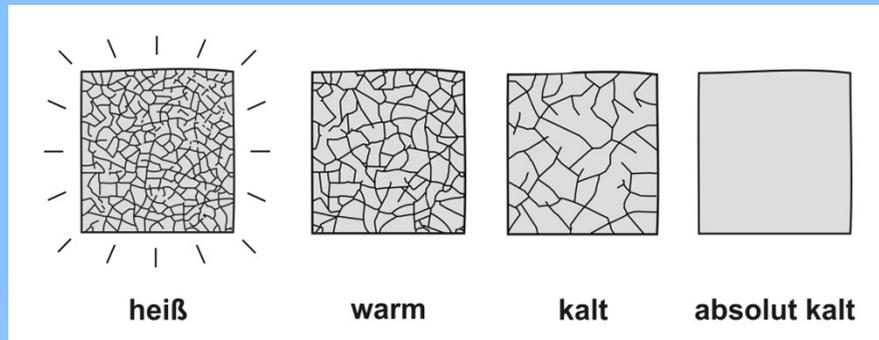


als *Hauptwirkung* wird das Materiestück **wärmer**

fünf Männer können z. B. ein Stück Eisen allein durch Hammer-schläge soweit aufheizen, dass man ein Spiegelei darauf braten kann („Wetten, dass..?“) (Versuch 3.3)



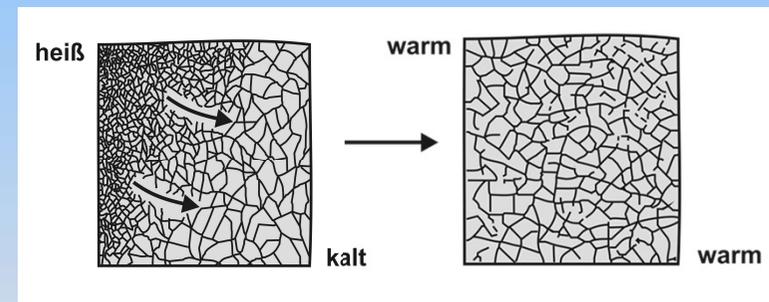
Wirkungen wachsender Entropie



man kann auch formulieren:
 von sonst gleichen Gegenständen ist der entropiereichste der wärmste, ein entropieleerer absolut kalt

Entropie wandert dabei freiwillig stets von wärmeren zu kälteren Orten in einem homogenen Körper läuft der Vorgang so lange ab, bis die Unruhe überall den gleichen Pegel erreicht hat, der Körper mithin überall gleich warm ist

⇒ *thermisches Gleichgewicht*



Dritter Hauptsatz

in absolut kalter Umgebung entweicht alle bewegliche Entropie, d. h., jegliche Bewegung der Atome kommt zum Stillstand

⇒ Inhalt des **3. Hauptsatzes der Thermodynamik**

DIE ENTROPIE JEDES REINEN, IDEAL KRISTALLISIERTEN STOFFES NIMMT AM ABSOLUTEN NULLPUNKT DEN WERT NULL AN.

in Gitterfehlern steckende Entropie kann jedoch nur entweichen, solange die Atombewegung noch stark genug ist, dass sich die Atome umlagern können; beruhigt sich die Atombewegung in einer kalten Umgebung zu rasch, bleibt den Atomen keine Zeit, zu *kristallisieren*, Gegenstand erstarrt in einem mehr oder weniger amorphen Zustand

⇒ „**Nullpunksentropie**“ (unbewegliche, auch in absolut kalter Umgebung nicht abgegebene Entropie)



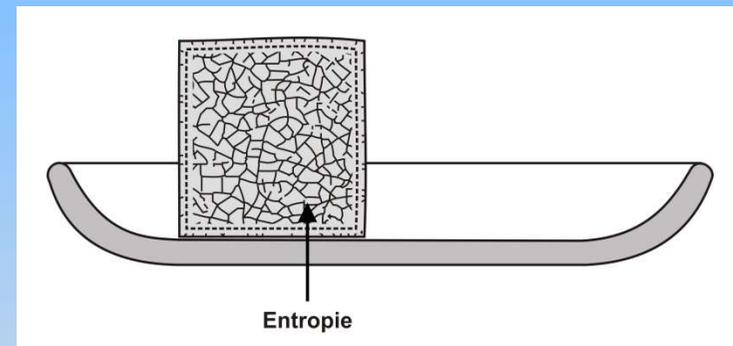
Wer es versäumt, den Park rechtzeitig zu verlassen, läuft Gefahr, eingesperrt zu werden.

Nebeneffekte wachsender Entropie

Entropiezuwachs kann auch zahlreiche Nebeneffekte verursachen

a) Materie *dehnt* sich immer weiter aus; verständlich, da bewegte Atome umso mehr Platz beanspruchen, je stärker und regelloser ihre Bewegung ist

⇒ *thermische Ausdehnung*

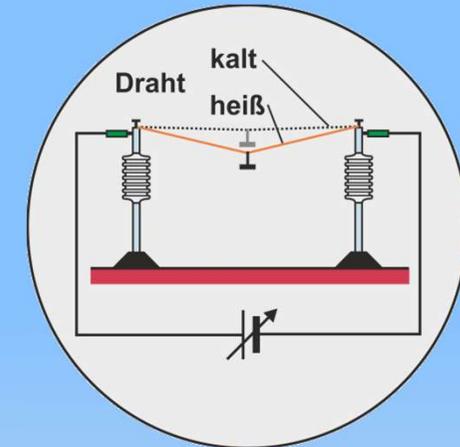


Ausdehnung eines stromdurchflossenen Drahtes

3.4

Versuchsdurchführung:

Zuerst wird die Stromstärke langsam heraufgeregelt. Anschließend wird sie wieder heruntergeregelt.



<https://www.job-stiftung.de/index.php?ausdehnung-eines-stromdurchflossenen-drahtes>

Ausdehnung eines stromdurchflossenen Drahtes

3.4

Versuchsdurchführung:

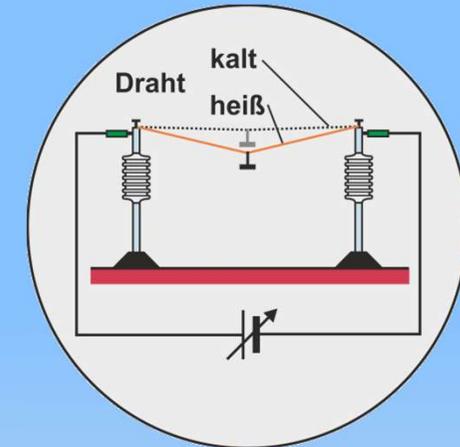
Zuerst wird die Stromstärke langsam heraufgeregelt. Anschließend wird sie wieder heruntergeregelt.

Beobachtung:

Mit wachsender Stromstärke sinkt das Gewicht in der Drahtmitte langsam nach unten. Bei höheren Stromstärken beginnt der Draht auch zu glühen. Bei fallender Stromstärke steigt das Gewicht wieder nach oben.

Erklärung:

Durch den Stromfluss wird Entropie erzeugt. Als *Hauptwirkung* des Entropiezuwachses wird der Draht wärmer und beginnt schließlich zu glühen, als *Nebeneffekt* dehnt er sich merklich aus, leicht beobachtbar durch die Absenkung des Gewichtes. Wird die Stromstärke heruntergeregelt, so kühlt der Draht ab und spannt sich wieder.

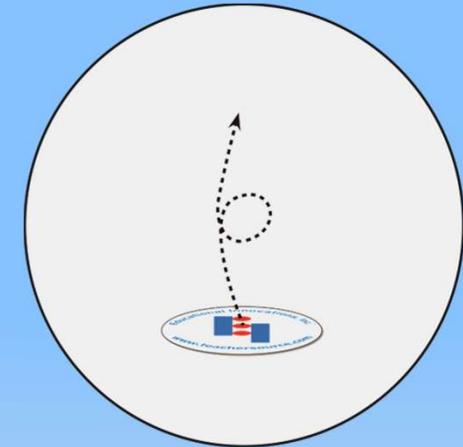


„Bimetallische Schnappscheibe“

3.5

Versuchsdurchführung:

Die Scheibe wird erwärmt, in die “umgekehrte” Richtung gebogen und danach auf den Tisch gelegt.



<https://www.youtube.com/watch?v=ECReCtxOqJY>

„Bimetallische Schnappscheibe“

3.5

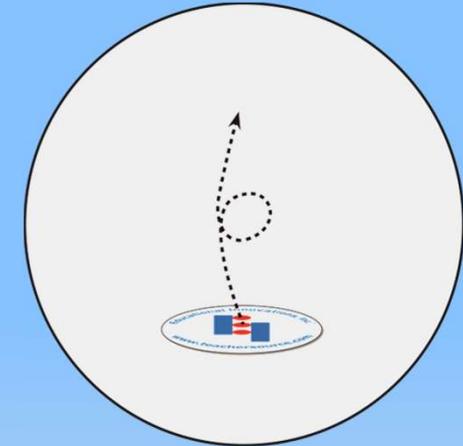


Versuchsdurchführung:

Die Scheibe wird erwärmt, in die „umgekehrte“ Richtung gebogen und danach auf den Tisch gelegt.

Beobachtung:

Nach kurzer Zeit kehrt die Scheibe plötzlich in ihren Ausgangszustand zurück und springt dabei hoch in die Luft.

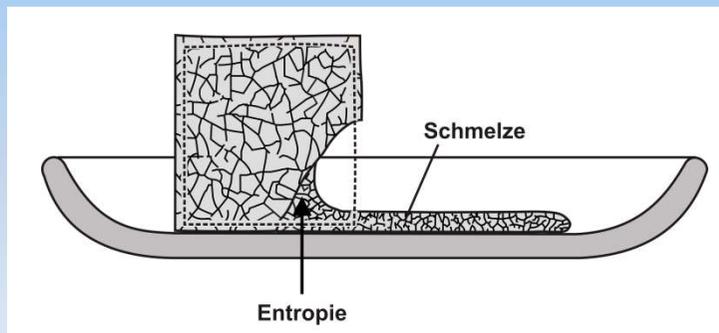


Erklärung:

Die Scheibe besteht aus zwei Schichten unterschiedlicher Metalle (sog. „Bimetal“). Erhöht man die Entropie in der Scheibe, so dehnen sich die beiden Metalle unterschiedlich stark aus und oberhalb einer Temperatur von ca. 310 K verbleibt die Scheibe daher in der „umgekehrten“ Position. Kühlt sich die Scheibe ab, so klappt sie nach kurzer Zeit plötzlich in den Ausgangszustand zurück.

Nebeneffekte wachsender Entropie

- b) Materiestück *schmilzt*, *verdampft* oder *zersetzt* sich schließlich, wenn die Unordnung und damit die Bewegung einen Grad erreicht hat, bei dem die Atome nicht mehr durch die Bindungskräfte im Teilchenverband zusammengehalten werden können, sondern aus diesem auszubrechen beginnen
 Schmelze weit ungeordneter als Kristallverband vorher
 ⇒ Schmelze entropiereicher als der gleich warme Feststoff



solange noch Feststoff vorhanden ist, sammelt sich hinzukommende Entropie in entstehender Flüssigkeit, sodass der schmelzende Stoff nicht wärmer wird, d.h. hier Hauptwirkung der Entropie nicht spürbar

Entropieübertragung

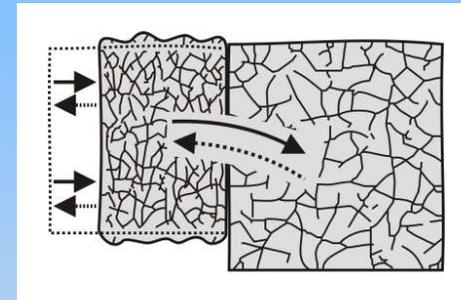
selbst, wenn die Atombewegung überall ausgeglichen ist (*thermisches Gleichgewicht*), kann man erreichen, dass Entropie von einem Gegenstand in einen anderen übertritt

man braucht nur einen der Körper zusammenzudrücken, um dort die Unruhe der Atome zu erhöhen, und gewünschter Fließvorgang setzt ein; je weiter man den Körper zusammenpresst, desto mehr Entropie



„fließt aus“

(ganz so, als ob man Wasser aus einem Schwamm ausdrückt)



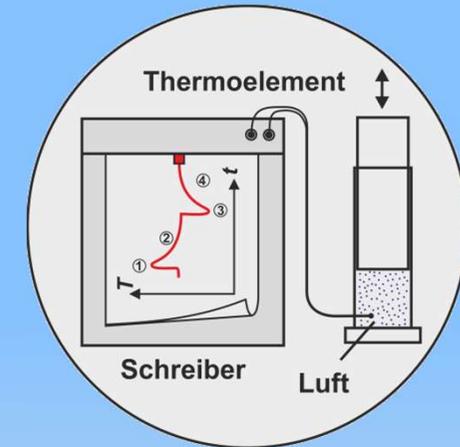
entspannt man den Körper allmählich wieder, dann beruhigen sich die Atome mehr und mehr und die Entropie beginnt wieder langsam zurückzufließen (der „Entropieschwamm“ „saugt sich voll“)

Entropieaustausch durch Verdichten

3.6

Versuchsdurchführung:

Der Kolben wird schnell in den Zylinder mit eingebautem Thermoelement gepresst. Er wird so lange festgehalten, bis die Stift wieder in die Ausgangsposition zurückgekehrt ist und dann losgelassen.



<https://www.job-stiftung.de/index.php?verdichten-und-entspannen-von-luft>

Entropieaustausch durch Verdichten

3.6

Versuchsdurchführung:

Der Kolben wird schnell in den Zylinder mit eingebautem Thermoelement gepresst. Er wird so lange festgehalten, bis die Stift wieder in die Ausgangsposition zurückgekehrt ist und dann losgelassen.



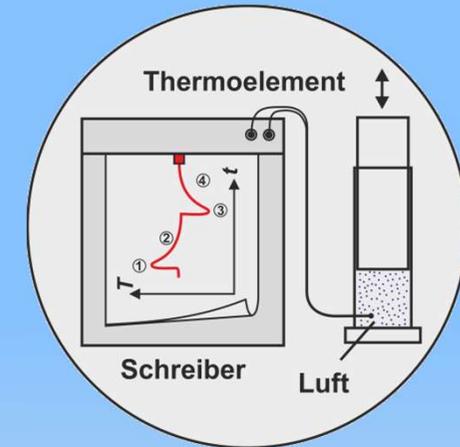
Beobachtung und Erklärung:

Beim Verdichten der Luft wird das Gas wärmer (Phase 1).

Wartet man etwas, dann kühlt sich das Gas wieder auf den Ausgangswert ab, da es gegen die Zylinderwände nicht isoliert ist (Phase 2).

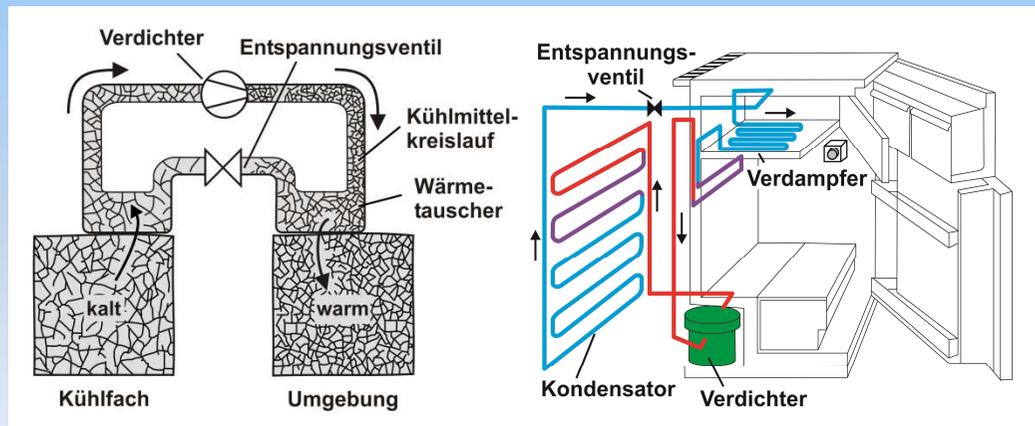
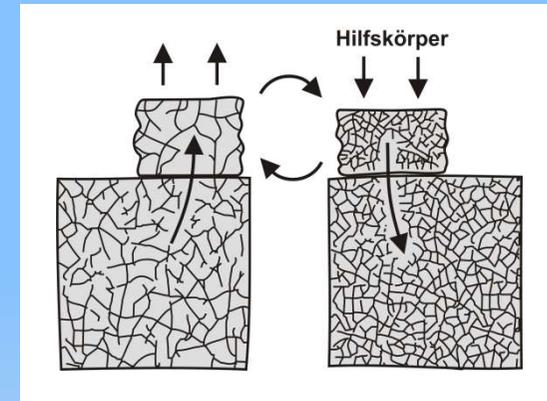
Die Expansion des Kolbens führt zu weiterer Abkühlung (Phase 3).

Beim anschließenden Warten fließt jedoch wieder Entropie zu und das Gas wärmt sich auf (Phase 4).



Entropieübertragung

freiwillig fließt Entropie nur von Objekt mit höherem Unruhepegel zu dem mit geringerem mittels eines *Hilfskörpers*, der sich leicht zusammendrücken und wieder entspannen lässt, ist sie auch in umgekehrter Richtung beförderbar (z.B. Gas in dehnbarer Hülle)



jeder Kühlschrank pumpt nach diesem Prinzip Entropie aus dem Kühlfach in die warme Zimmerluft

niedrigsiedendes Kühlmittel in geschlossenem Kreislauf in Funktion des Hilfskörpers

Entropieübertragung

mit Behutsamkeit während des Verdichtens und Entspannens, d.h. bei (nahezu) *reversibler* Prozessführung, lässt sich erreichen, dass die Entropie bei der Übertragung nicht nennenswert vermehrt wird, sodass sie auf diese Weise wie eine Art Substanz von einem Körper in einen anderen umgefüllt werden kann

Beispiel: Übertragung der Entropie von einem Stück Kreide auf Eiswürfel: Kreide würde sich abkühlen, Eiswürfel fangen an zu schmelzen

Fazit: Der Entropieinhalt S eines Raumbereiches kann auf verschiedene Weisen zunehmen, etwa durch *Erzeugung* im Innern, $S_{e(\text{rzeugt})}$ oder durch *Austausch* mit der Umgebung, $S_{a(\text{usgetauscht})}$ (und zwar *konduktiv* durch „Leitung“ in ruhender Materie, S_{λ} , oder *konvektiv*, mitgeführt in einem Materiestrom, $S_{k(\text{onvektiv})}$):

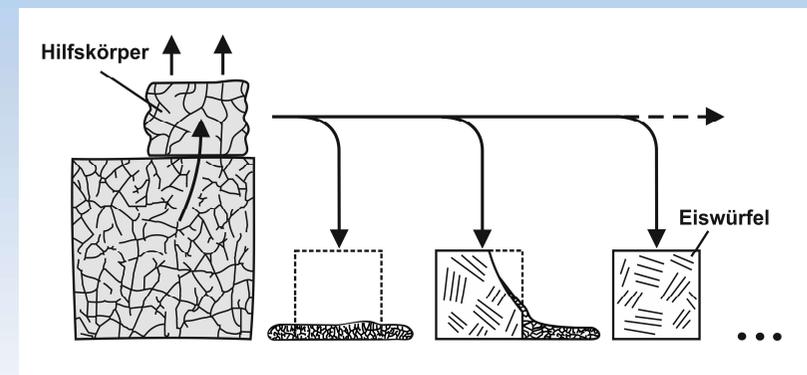
$$\Delta S = S_e + S_a = S_e + S_{\lambda} + S_k$$

Direkte Metrisierung der Entropie

Übertragbarkeit der Entropie eröffnet gedanklich einfache Möglichkeit, die Menge davon in einem Körper direkt zu messen; eine Größe zu *messen*, heißt ja festzustellen, wievielfach größer sie ist als eine vorgegebene Einheit; als Einheit können wir irgendeine Entropiemenge wählen, z.B. diejenige, um einen Eiswürfel zu schmelzen

damit diese Einheit genau bestimmt ist, muss man Maße und Zustände der zu benutzenden Körper genau vorschreiben: z. B. Festlegung, dass zu schmelzender Eiswürfel blasenfrei, nicht unterkühlt und $0,893 \text{ cm}^3$ groß sein soll

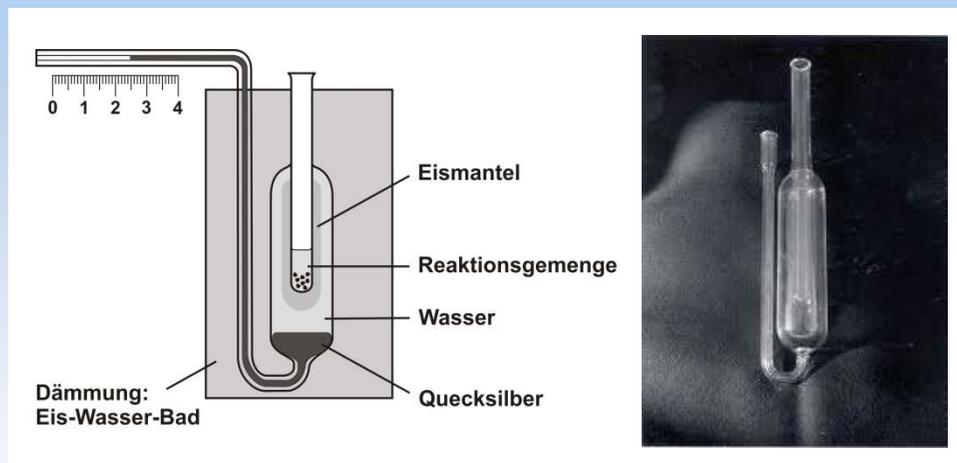
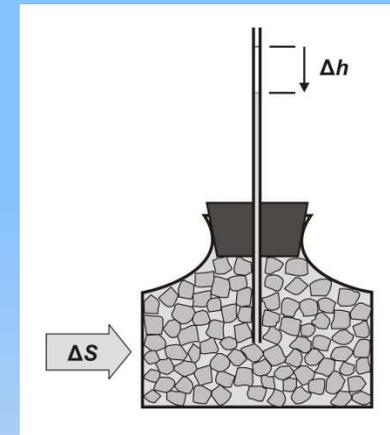
in einem Körper enthaltene Entropiemenge nennen wir z Einheiten groß, wenn sich damit z Einheits-Eiswürfel auftauen lassen



Direkte Metrisierung der Entropie

statt Eiswürfel zu zählen, einfacher, die beim Schmelzen des Eises entstandene Wassermenge als Maß zu verwenden

⇒ Bau eines einfachen „Entropiemessgerätes“ (*Eis-Wasser-Flasche*): Schmelzwasser nimmt geringeres Volumen ein als Eis, Volumenschwund wird zur Anzeige eingesetzt



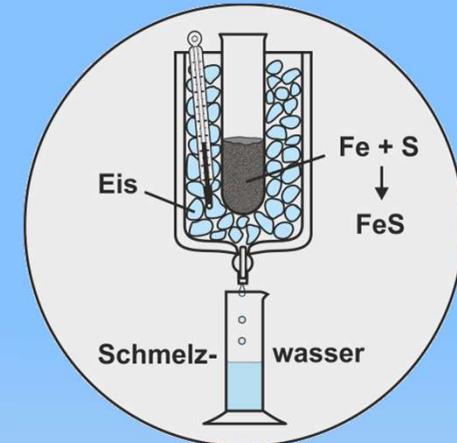
Prinzip auch vom „BUNSEN-schen Eiskalorimeter“ genutzt, Flüssigkeitsverschiebung des Quecksilbers in der Kapillare proportional zur Entropieänderung des Probekörpers usw.

Eiskalorimeter

3.7

Versuchsdurchführung:

Die Eisen-Schwefel-Mischung im Reagenzglas wird gezündet.



<https://www.job-stiftung.de/index.php?eiskalorimeter>

Eiskalorimeter

3.7

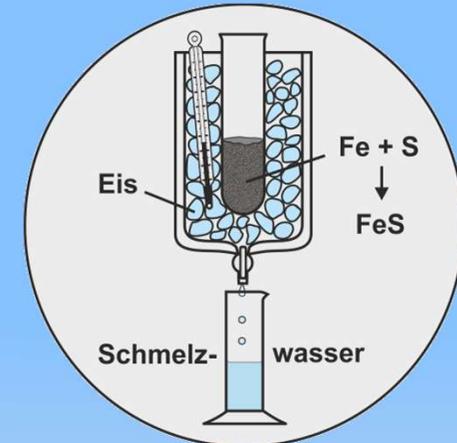


Versuchsdurchführung:

Die Eisen-Schwefel-Mischung im Reagenzglas wird gezündet.

Beobachtung:

Die Mischung reagiert unter dunkelrotem Leuchten. Ein Teil des Eises schmilzt. Die Temperatur des Eises bleibt konstant.



Erklärung:

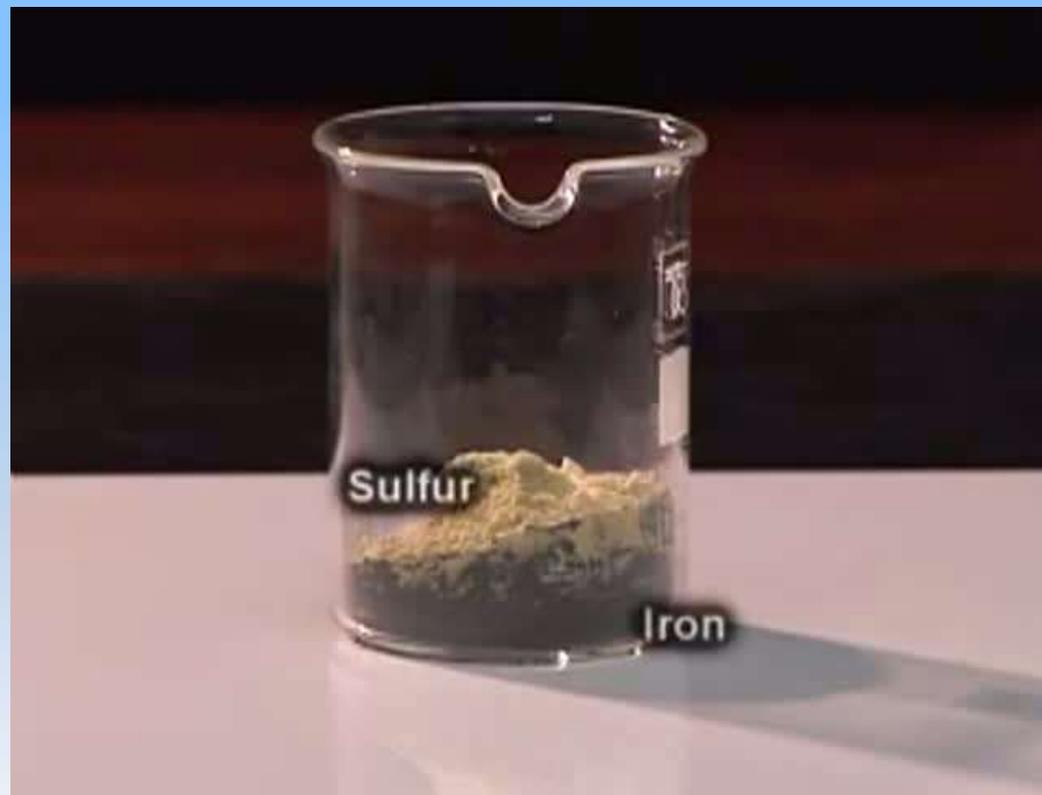
Eisen reagiert mit Schwefel zu Eisensulfid:



Bei dieser Umsetzung wird eine beträchtliche Menge an Entropie abgegeben. Aus dem Volumen an Wasser, das im Messzylinder aufgefangen wird, kann auf diese Entropiemenge zurückgeschlossen werden (0,82 mL Schmelzwasser entsprechen der Entropieeinheit).

Kurzes „Intermezzo“

Reaktion von Eisen und Schwefel zu Eisensulfid:

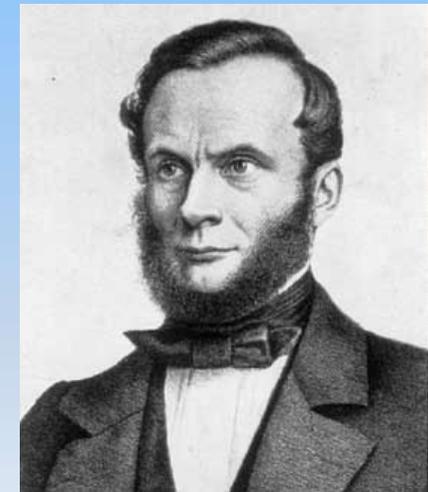


<https://www.youtube.com/watch?v=A5H6DVe5FAI>

Direkte Metrisierung der Entropie

ganzes Verfahren an Hand atomistischer Vorstellungen entwickelt, auszuführende Handlungen selbst aber machen davon keinen Gebrauch, es genügt die Vorstellung, dass alle Dinge ein bewegliches, erzeugbares, aber unzerstörbares Etwas enthalten, das einen Gegenstand in der Regel umso wärmer erscheinen lässt, je mehr er davon enthält

auf Vorschlag von Rudolf CLAUSIUS hin dieses Etwas *Entropie* genannt und Größe mit dem Formelzeichen S bezeichnet



Temperatur

Temperatur und Entropie hängen eng zusammen

Entropie Maß für die Menge der in einem Körper vorhandenen atomaren Unordnung

Temperatur beschreibt *Stärke der atomaren Unruhe*, also Heftigkeit der regellosen *Atombewegung*; niedrig, wenn Atome und Moleküle sanft schwingen und rotieren, höher, wenn die Atombewegung hektisch und turbulent wird

Temperatur in einem Körper vergleichbar mit Windstärke in der Atmosphäre; bei niedrigen Werten wippen lediglich die Blätter, bei höheren schwanken bereits die Äste; wie bei hohen Windstärken ganze Bäume brechen, werden bei hohen Temperaturen Atome aus Bindungen gerissen



Definition der Temperatur

je größer die Entropie ist, desto höher ist i.A. auch die Temperatur
um z.B. Entropie zu erzeugen (die Unordnung im Körper um den Betrag S_e zu vermehren), ist gewisse Energie W nötig, da man dazu z. B. Gasteilchen beschleunigen, Teilchenschwingungen anstoßen oder Bindungen zwischen Atomen aufbrechen muss
verbrauchte Energie W umso größer, je mehr Atome zu bewegen, je mehr Bindungen zu zerreißen sind, d.h.,

$$W \sim S_e$$

man muss aber auch umso mehr Energie aufwenden, je heißer der Körper bereits ist

wenn der Körper kalt ist (niedriger Unruhepegel), dann brechen nur die schwächsten Bindungen \Rightarrow nur wenig Energie nötig

ist der Körper hingegen warm, müssen, um die Unordnung weiter zu vergrößern, die noch vorhandenen festen Bindungen getrennt werden \Rightarrow viel Energie nötig

Thermodynamische Temperatur

Halten wir fest: Vermehrung der Entropie in einem Körper erfordert auch umso mehr Energie, je heißer er bereits ist

⇒ allgemeine Definition der Temperatur, die *unabhängig* von jeder Thermometersubstanz (wie z.B. Quecksilber oder Alkohol) bleibt

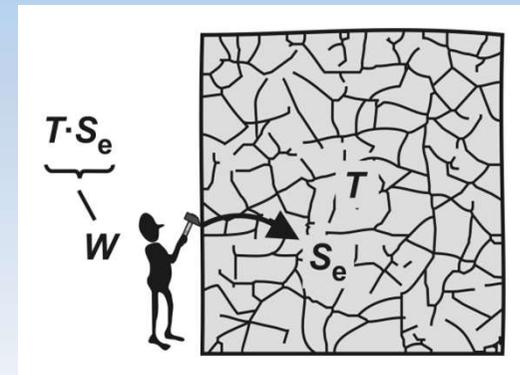
⇒ Größe der aufzuwendenden Energie proportional gesetzt und *thermodynamische Temperatur* (oder *absolute Temperatur*) genannt, bezeichnet mit dem Buchstaben *T*:

$$W \sim T$$

da Aufwand auch wächst, je mehr Entropie man erzeugt, bezieht man verbrauchte Energie auf gebildete Entropiemenge und definiert:

$$T = \frac{W}{S_e} \quad \text{oder genauer}$$

$$T = \frac{dW}{dS_e}$$



Energiesatz bürgt dafür, dass *T* stets eindeutigen Wert hat

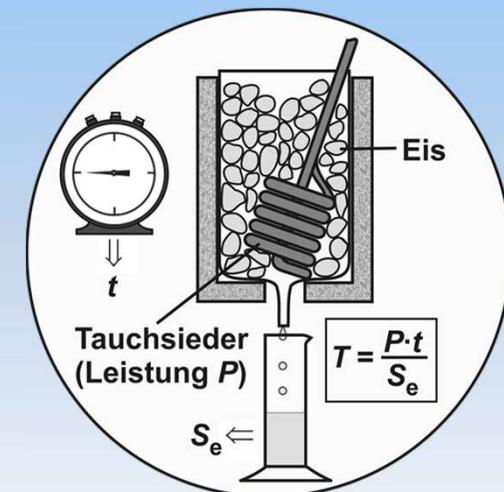
Thermodynamische Temperatur

da sowohl Energie als auch Entropie messbare Größen sind, lässt sich auch die Temperatur T berechnen

⇒ Nullpunkt der Temperaturskala nicht willkürlich wählbar, Temperatur absolut bestimmbar; weil Entropie nur unter Verbrauch, nie unter Gewinn von Energie erzeugt wird, folgt aus $W > 0$ und $S_e > 0$, dass $T > 0$ sein muss, d. h., es gibt **keine negativen Temperaturen**

Beispiel: Bestimmung der Schmelztemperatur des Eises (Versuch 3.8): Becherglas mit Eisstücken, in dem ein Tauchsieder steckt: in Heizwicklung entsteht durch Elektronenstoß Entropie, Eis schmilzt, am Schmelzwasservolumen erkennbar, wie viel *Entropie* dem Eis zugeflossen ist

Energie aus Leistungsangabe für Tauchsieder und gestoppter Zeit bestimmbar



Konventionelle Definition der Temperatur

im internationalen Einheitensystem nicht Entropieeinheit als Basis gewählt, sondern Temperatureinheit, die man **Kelvin**, kurz **K**, nennt
Referenzpunkt: Schmelztemperatur von reinem, luftfreiem Wasser, über dem sich in abgeschlossenem Gefäß reiner Wasserdampf befindet (sog. **Tripelpunkt** des Wassers), einfach Wert zugeordnet:

$$T_0 = 273,16 \text{ K}$$

Zahlenwert so krumm gewählt, damit Temperaturunterschied zwischen normalem Gefrier- und Siedepunkt des Wassers wie in der Celsiusskale möglichst genau 100 Einheiten beträgt

Nullpunkt der Kelvinskale liegt beim absoluten Nullpunkt, gekennzeichnet durch Entropieleere des Körpers

Zusammenhang zwischen thermodynamischer Temperatur T und Celsius-Temperatur ϑ :

$$\frac{T}{\text{K}} = \frac{\vartheta}{\text{°C}} + 273,15$$

Einheit der Entropie

durch Referenzpunkt und unsere Definitionsgleichung für T wird mittelbar Entropieeinheit festgelegt

Einheit der Energie Joule (J), Temperatureinheit Kelvin (K)

⇒ Entropieeinheit 1 *Joule/Kelvin* (J/K)

⇒ Entropiemenge, die 0,893 cm³ Eis bei der Temperatur T_0 schmilzt

wegen der grundlegenden Rolle, die die Entropie in der Thermodynamik spielt, Verwendung einer eigenen Einheit gerechtfertigt, nach Vorschlag Hugh Longbourne CALLENDARS zu Ehren S. CARNOTS „*Carnot*“ genannt, abgekürzt **Ct** = J K⁻¹

französischer Ingenieur Nicolas Léonard Sadi CARNOT (1796 – 1832) hat mit seinen Arbeiten über Wärmekraftmaschinen wesentlich zur Entwicklung der Wärmelehre beigetragen



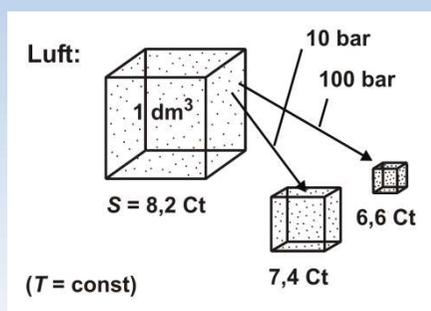
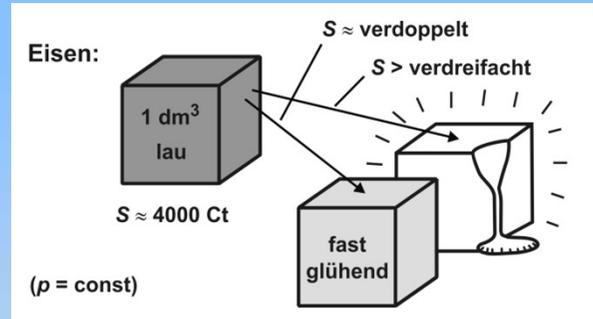
Anwendungsbeispiele der Entropie



Stück Tafelkreide enthält ca. 8 Ct an Entropie, bricht man es in der Mitte auseinander, enthält jede Hälfte ca. 4 Ct, da es sich bei Entropie um eine mengenartige Größe handelt

Eisenwürfel von 1 cm^3 enthält ebenfalls rund 4 Ct, obwohl er deutlich kleiner ist \Rightarrow *Entropiedichte* im Eisen größer

Entropiemenge verdoppelt (z.B. durch Hämmern): Eisen beginnt zu glühen; verdreifacht: Eisen fängt an zu schmelzen



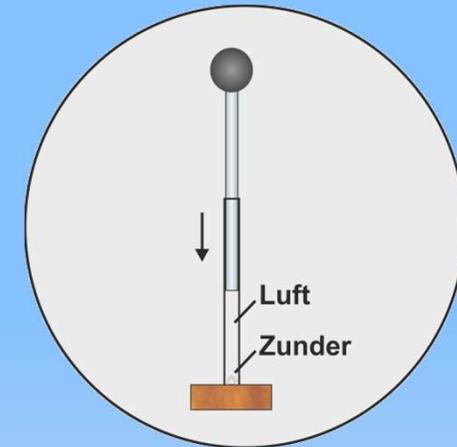
in 1 dm^3 (= 1 L) Zimmerluft sind nur etwa 8 Ct enthalten, soviel wie in einem Stück Kreide drückt man Luft z. B. auf 1/10 des Volumens zusammen, wird sie glühend heiß, Gas verliert knapp eine Entropieeinheit

Pneumatisches Feuerzeug

3.9

Versuchsdurchführung:

Der Kolben des Feuerzeugs wird kräftig und schnell nach unten gedrückt.



<https://www.job-stiftung.de/index.php?pneumatisches-feuerzeug>

Pneumatisches Feuerzeug

3.9



Versuchsdurchführung:

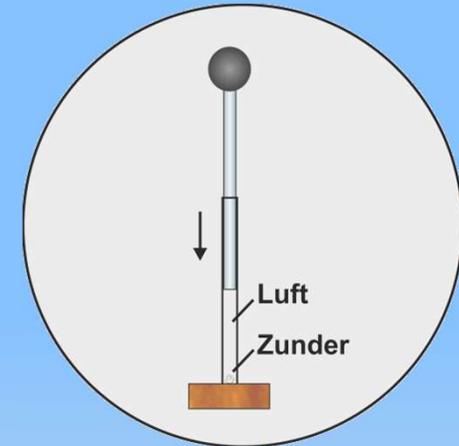
Der Kolben des Feuerzeugs wird kräftig und schnell nach unten gedrückt.

Beobachtung:

Der Zunder (z.B. ein kleiner Wattebausch) flammt auf.

Erklärung:

Wird eine bestimmte Menge eines Gases wie z.B. Luft schnell komprimiert, so wird es glühend heiß (*adiabatische Kompression*). Dieser Effekt kann ausgenutzt werden, um einen Zunder zum Glühen zu bringen. Dabei wirkt der in der Luft enthaltene Sauerstoff gleichzeitig als Oxidationsmittel.



Dieselmotor

Effekt auch in Dieselmotoren ausgenutzt, um das Treibstoff-Luft-Gemisch zu zünden



Ausschnitt aus: <http://www.oldtimer-tv.com/oldtimer/DE/oldtimer/index.php?Seite=31>

Molare Entropie

Entropien in der Chemie normalerweise auf jeweilige Stoffmenge bezogen:

$$S_m \equiv \frac{S}{n}$$

molare Entropie für reine Stoffe

Stoffformel oder -name als Argument in Klammern gesetzt, z. B.
 $S_m(\text{Fe}) = 27,3 \text{ Ct mol}^{-1}$

molare Entropie hängt noch von der *Temperatur* und vom *Druck* ab

⇒ Zusatzvereinbarung erforderlich: im Allgemeinen bezieht man sich auf die chemischen *Normbedingungen*, d.h. **298 K** und **100 kPa** (das entspricht der Zimmertemperatur von 25 °C und normalem Luftdruck), zur Kennzeichnung des Normwertes Symbol \ominus angefügt, also z. B.

$$S_m^\ominus(\text{Fe}) = 27,3 \text{ Ct mol}^{-1} \quad \text{bei 298 K und 100 kPa}$$

Molare Entropie

Molare Entropien einiger reiner Stoffe
(Normbedingungen: 298 K, 100 kPa)

Stoff	Formel	$S_m^\ominus / \text{Ct mol}^{-1}$
Graphit	C Graphit	5,7
Diamant	C Diamant	2,4
Eisen	Fe s	27,3
Blei	Pb s	64,8
Wassereis	H ₂ O s	44,8
Wasser	H ₂ O l	70,0
Wasserdampf	H ₂ O g	188,8

molare Entropie vom *Aggregatzustand* abhängig

⇒ entsprechende Zusätze
|s, |l, |g, ... wie z.B. H₂O|l für
flüssiges Wasser

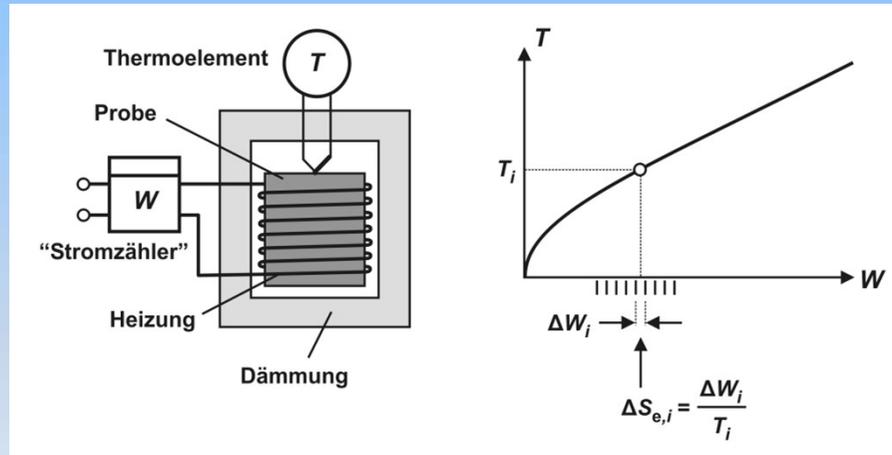
⇒ Modifikationen durch ent-
sprechende Bezeichnungen
wie Graphit, Diamant, ...
charakterisiert



Faustregel: bei gleichem Druck, gleicher Temperatur und Atomzahl Entropie eines Körpers umso größer, je *schwerer* die Atome und je *schwächer* die Bindungskräfte

Bestimmung absoluter Entropiewerte

prinzipiell Entropie mit Hilfskörper in Eis-Wasser-Flasche umfüllbar
 „Umweg“: Entfernung aller vorhandener Entropie aus der Probe durch Eintauchen in flüssiges Helium (4,2 K), danach entropiedichte Verpackung und kontrollierte Erzeugung von Entropie im Innern, laufende Messung von Energieverbrauch W und Temperatur T



in kleiner Zeitspanne erzeugte Entropie:

$$S_e = \frac{W}{T}$$

gesamte am Ende in der Probe enthaltene Entropie:

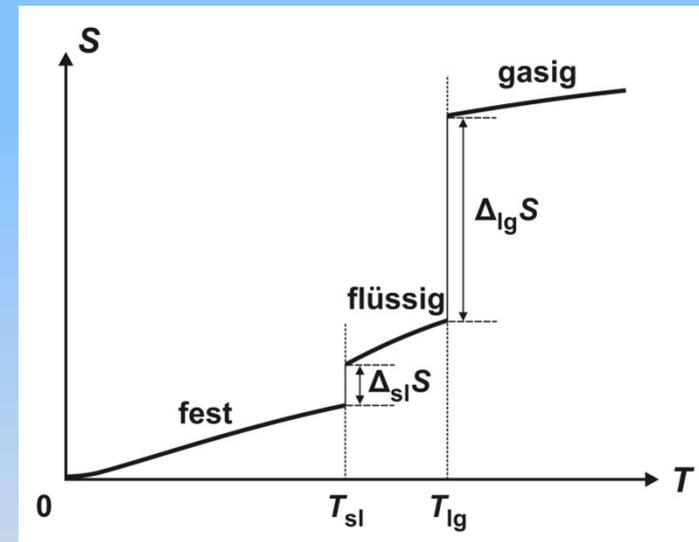
$$S_e = \sum_{i=1}^n \Delta S_{e,i} = \sum_{i=1}^n \frac{\Delta W_i}{T_i} \quad \text{genauer:} \quad S_e = \int_{\text{Anf}}^{\text{End}} dS_e = \int_{\text{Anf}}^{\text{End}} \frac{dW}{T} = \int_0^t \frac{P(t)dt}{T}$$

wegen $S = 0$ bei $T = 0$ (3. Hauptsatz) absolute Entropien bestimmbar

Bestimmung absoluter Entropiewerte

oft jedoch Besonderheit: experimentelle Kurven $T = f(W)$ zeigen waagerechte Stücke: hier ändert der Stoff seinen Aggregatzustand

Auftragung des Entropieinhaltes eines Stoffes gegen Temperatur ($p = \text{const}$):
 Entropie des Feststoffs nimmt mit Temperatur zu, steigt am **Schmelzpunkt T_{sl}** sprunghaft an, denn hier bricht die Ordnung des Feststoffs zusammen und es bildet sich eine Flüssigkeit mit deutlich höherer Unordnung



Entropieänderung am Schmelzpunkt, bezogen auf 1 mol der Substanz, als **Schmelzentropie $\Delta_{sl}S$** bezeichnet

vergleichbares gilt für **Siedepunkt T_{lg}** , an dem wieder ein, allerdings weitaus größerer Sprung auftritt (**Verdampfungsentropie $\Delta_{lg}S$**)

Entropiekapazität

Entropieinhalt eines Festkörpers wächst stets mit steigender Temperatur, Kurvenverlauf jedoch für verschiedene Stoffe unterschiedlich, Entropiezunahme bezogen auf die Temperatur wird **Entropiekapazität c** genannt

$$c = \frac{\Delta S}{\Delta T} \quad \text{bzw. genauer} \quad c = \frac{dS}{dT}$$

je steiler das Kurvenstück, desto größer die Entropiekapazität

Entropiekapazität nicht nur materialabhängig, sondern meist auch mehr oder weniger stark temperaturabhängig, Druck denken wir uns konstant gehalten, das ist wichtig, da ein Körper beim Verdichten Entropie verlieren kann – wie ein nasser Schwamm das aufgesogene Wasser, d.h., wir schreiben

$$c = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad \text{oder noch ausführlicher} \quad c = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,n}$$

Molare Entropiekapazität

da C der Stoffmenge n proportional ist, dividiert man durch n
 \Rightarrow **molare Entropiekapazität C_m** :

$$C_m = \frac{C}{n} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,n}$$

Stoff	Formel	C_m Ct mol ⁻¹ K ⁻¹
Graphit	C Graphit	0,029
Diamant	C Diamant	0,020
Eisen	Fe s	0,084
Blei	Pb s	0,089
Wassereis	H ₂ O s	0,139
Wasser	H ₂ O l	0,253
Wasserdampf	H ₂ O g	0,113

Molare Entropiekapazitäten einiger reiner Stoffe bei 298 K und 100 kPa

in Tabellenwerken gewöhnlich das Produkt $C_m \cdot T$, die Wärmekapazität C_m angegeben

Spezifische Entropiekapazität

in der Technik bezieht man sich meistens auf die Masse

⇒ *spezifische Entropiekapazität* c :

Stoff	c Ct kg ⁻¹ K ⁻¹	Spezifische Entropiekapazitäten einiger Werkstoffe
Fensterglas	3,1	spezifische Entropiekapazität von Holz bedeutend höher als von Beton
Beton	3,7	
Styropor	4,4	
Holz (Kiefer)	5,1	spezifische Entropiekapazität von Holz stark vom Feuchtegehalt abhängig
Spanplatte	6,6	
Holz (Eiche)	8,8	
Holz (Fichte)	10,0	

spezifische Entropiekapazität spielt eine große Rolle für die „Wärmespeicherfähigkeit“ eines Stoffes und hat Auswirkungen auf den Verlauf der Erwärmung des Holzes im Brandfall

Temperatur als „thermische Spannung“

man kann sich die Temperatur auch als Art „*Druck*“ oder „*Spannung*“ vorstellen, die auf der Entropie lastet
 es muss Energie kosten, Entropie gegen diesen „*Druck*“, diese „*Spannung*“ im Körper zu erzeugen oder in diesen zu drücken (vergleichbar mit dem Füllen eines Reifens mit Luft gegen den innen herrschenden Druck p), je höher dieser „*Druck*“, d.h. je höher die Temperatur, desto größer die aufzuwendende Energie
 ebenso wächst der Aufwand, je größer die erzeugte (S_e) oder zugeführte Entropiemenge (S_a) ist

$$W = T \cdot S_e \quad \text{bzw.} \quad W = T \cdot S_a$$

beide Entropiemengen denken wir uns wieder sehr klein, d. h.

$$dW = T \cdot dS_e \quad \text{bzw.} \quad dW = T \cdot dS_a$$

erste Gleichung folgt aus Definitionsgleichung der Temperatur,
 zweite Gleichung aus erster mittels des Energieerhaltungssatzes

Energie zur Erzeugung von Entropie

trotz ihrer Ähnlichkeit beschreiben die beiden Gleichungen, $dW = TdS_e$ und $dW = TdS_a$, zwei recht unterschiedliche Vorgänge da sich Entropie zwar vermehren, aber nicht zerstören lässt, ist ein Vorgang, bei dem Entropie entsteht, *unumkehrbar (irreversibel)*, Energie, die man dafür verbraucht hat, lässt sich daher nicht – oder nur teilweise und nur auf Umwegen – wiedergewinnen, d.h.

wenn Entropie erzeugt und damit Dinge aufgeheizt werden, wird dafür notwendige Energie *entwertet, vergeudet, verheizt*, „verheizte“ Energie $W_{v(erheizt)}$ findet sich in regelloser Molekularbewegung wieder

$$dW_v = TdS_e$$

oder über alle Teile aufsummiert

$$W_v = \int_{\text{Anf}}^{\text{End}} TdS_e$$

Energie und Entropieaustausch

im Gegensatz hierzu beschreibt die zweite Gleichung, $dW = TdS_a$, einen Vorgang, der sich grundsätzlich auch umkehren lässt

mit dem Übergang der Entropiemenge S_a aus einem Körper in einen anderen bei der Temperatur T wird zugleich die Energie $W = T \cdot S_a$ mitübertragen, die wir mit W_a bezeichnen wollen, wenn es zur Unterscheidung von W_v nötig scheint

mit zurückfließender Entropie kehrt auch übertragene Energie in den Ausgangskörper zurück, der Prozess ist also *reversibel*, Energie und Entropie werden dabei parallel ausgetauscht:

$$dW_a = TdS_a$$

oder über alle Teile aufsummiert

$$W_a = \int_{\text{Anf}}^{\text{End}} TdS_a$$

Kurzer historischer Exkurs

im 18. Jahrhundert mit Vorstellung von gewichtslosem, wärmendem, zwischen Körpern austauschbarem Etwas – einer Art „Wärmestoff“ – erste Erfolge in der Beschreibung von Effekten wie Erwärmung und Abkühlung usw. erzielt, man nahm an, dass dieses Etwas wie ein chemisches Element weder erzeugt noch zerstört werden könne

im 19. Jahrhundert mehrten sich Hinweise, dass dieses Etwas sich einerseits unbegrenzt vermehren ließ, andererseits fand man in der Energie etwas, das dem Wunschbild einer unerzeugbaren und unzerstörbaren Entität entsprach, als „Wärme“ galt fortan durch regellose molekulare Stöße beförderte Energie, die auch makroskopisch starr erscheinende Wände durchdringen konnte, es ist genau die mit W_a bezeichnete Energie, für die man meist Q schrieb und heute noch schreibt

Kurzer historischer Exkurs



selbst als Rudolf CLAUDIUS 1850 Entropie S einführte – unter anderem Namen – fiel niemandem auf, dass er damit nur die alte Größe rekonstruierte, allerdings mit der neuen Eigenschaft, dass sie *erzeugbar* sein sollte, aber nach wie vor *unzerstörbar*, erst Hugh L. CALLENDAR wies 1911 auf diesen Umstand hin

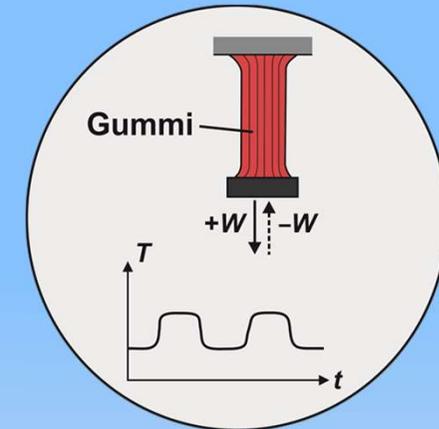
zur Bestimmung der Entropieänderung ΔS eines Körpers beim Erwärmen von Temperatur T_1 auf T_2 hatte CLAUDIUS eine Beziehung hergeleitet, zu der wir auf weitaus einfachere Weise gelangen:

sowohl T als auch $Q = W_a$ messbar, Entropie kann zunehmen durch *Erzeugung* oder *Zufuhr* $dS = dS_e + dS_a$, fordert man, dass Zufuhr der Energie Q umkehrbar sein soll, wird $dS_e = 0$ und damit

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \quad \text{bzw. aufsummiert} \quad S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \quad \text{CLAUDIUSsche Beziehung}$$

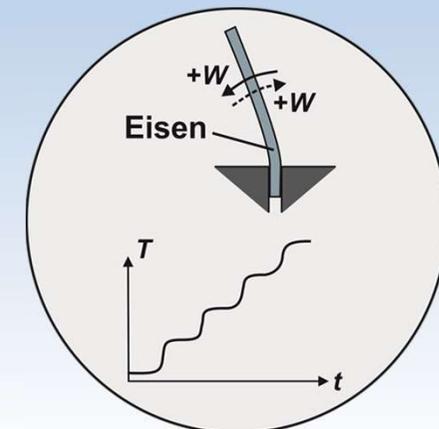
Entropieerhaltende und -erzeugende Vorgänge

Gummiband gedehnt und wieder entspannt \Rightarrow warm und wieder kalt, so oft Vorgang wiederholt wird; aufgewandte Energie beim Entspannen rückgewonnen, Temperatur zeigt Rechteckprofil, Dehnungsvorgang umkehrbar \Rightarrow keine Entropie erzeugt, da Band am Ende gleiche Temperatur wie am Anfang



Selbstversuch (Versuch 3.11): Einweckgummi direkt über die Oberlippe halten und kräftig anziehen

Rückbiegen des Eisenstabes kostet erneut Energie, Temperatur zeigt Treppenprofil, Biegevorgang nicht umkehrbar, Eisen zwar in Ausgangslage zurückgekehrt, aber wärmer \Rightarrow Entropie erzeugt und aufgebrauchte Energie für diesen Zweck verbraucht, d. h. sie ist *nicht* rückgewinnbar



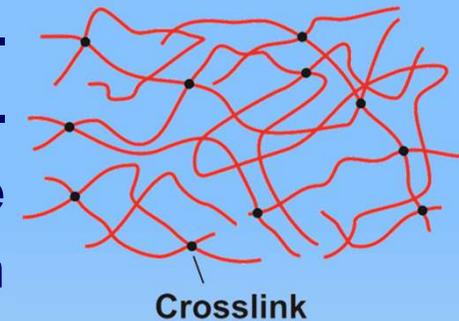
Exkurs: Gummi und Entropie

Gummi besteht aus sehr langen Polymerketten; Ketten werden durch schwache zwischenmolekulare Kräfte, aber auch durch kovalente Schwefelbrücken (Crosslinks) zusammengehalten, letztere behindern die Bewegung der Ketten; Ketten im entspannten Zustand wild verknäult.

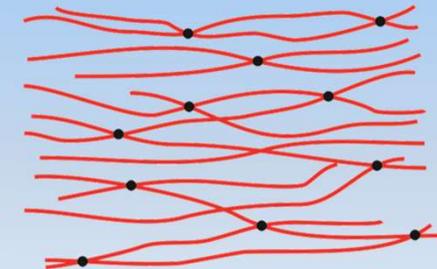
Gummiband auseinander gezogen \Rightarrow Moleküle werden gestreckt \Rightarrow Unordnung und damit auch Entropie nimmt ab; überschüssige Entropie an Umgebung abgeführt, was Temperaturerhöhung bedingt

Gummiband losgelassen \Rightarrow Ketten knäulen sich wieder auf; notwendige Entropie wird aus Umgebung „aufgesaugt“, was Temperaturabnahme bedingt.

Hohe Entropie



Niedrige Entropie



Energieaustausch

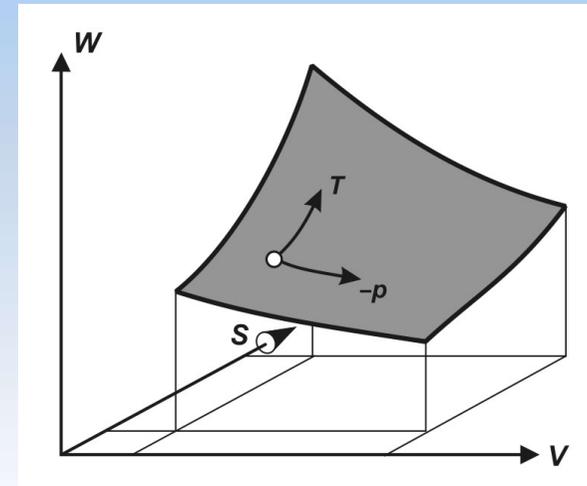
Energieaustausch meist nicht nur über einzigen Pfad, sondern über mehrere Pfade gleichzeitig möglich, im einfachsten und wichtigsten Fall über Änderungen des Volumens V und der Entropie S

$$dW = \underbrace{-pdV}_{dW_{\rightarrow V}} + \underbrace{TdS}_{dW_{\rightarrow S}}$$

Energiezuwachs dW setzt sich aus Beitrag $dW_{\rightarrow V} = (dW)_S$ in V -Richtung (S konstant) und Beitrag $dW_{\rightarrow S} = (dW)_V$ in S -Richtung (V konstant) zusammen

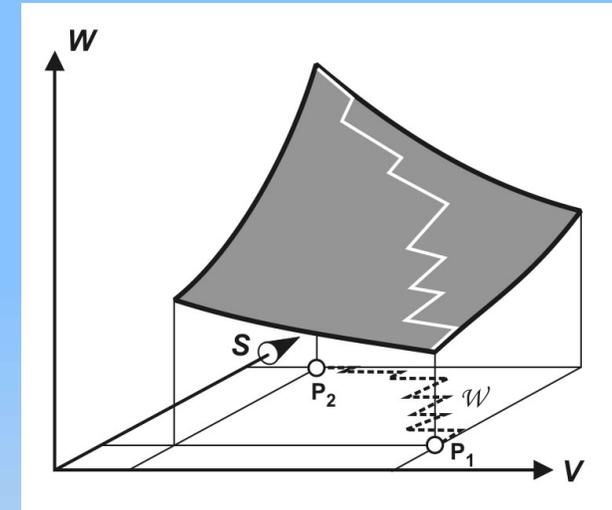
in Graphen der Funktion $W(V, S)$ erscheint negativer Druck $-p$ als Steigung in V - und Temperatur T als die in S -Richtung:

$$-p = \frac{dW_{\rightarrow V}}{dV} = \left(\frac{\partial W}{\partial V} \right)_S \quad \text{und} \quad T = \frac{dW_{\rightarrow S}}{dS} = \left(\frac{\partial W}{\partial S} \right)_V$$



Energieaustausch

Energiezunahme ΔW für längere Wege, etwa von Ort $P_1 = (V_1, S_1)$ in der (V, S) -Ebene bis zu zweitem $P_2 = (V_2, S_2)$, erhältlich durch Aufsummieren über alle winzigen Teilstücke längs des Weges \mathcal{W} (krumme Wege durch Zickzackkurve aus achsenparallelen Teilstücken angenähert)



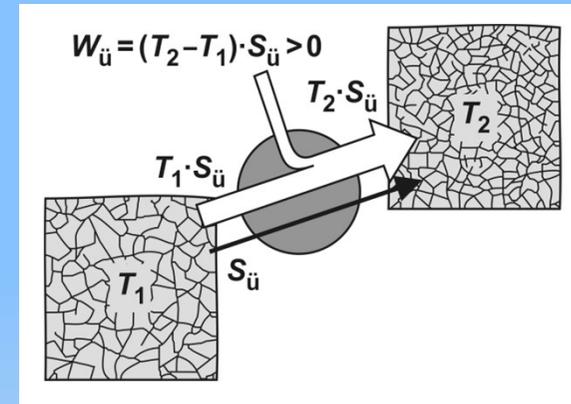
$$\Delta W = \underbrace{-\int_{\mathcal{W}} p dV}_{W_{\rightarrow V}} + \underbrace{\int_{\mathcal{W}} T dS}_{W_{\rightarrow S}}$$

$W_{\rightarrow V}$ Summe über alle von rechts nach links laufenden Stücke des Zickzackweges, $W_{\rightarrow S}$ über alle von vorn nach hinten verlaufenden

ΔW hängt nicht vom gewählten Weg ab, wohl aber die einzelnen Beiträge, der mechanische $W_{\rightarrow V}$ und der thermische $W_{\rightarrow S}$

Wärmepumpe

Wärmepumpe (z. B. Kühlschrank): Vorrichtung, die Entropie aus Körper niedriger Temperatur T_1 in Körper höherer Temperatur T_2 befördert; für Übertragung einer Entropiemenge $S_{\ddot{u}}(\text{bertragen})$ erforderliche Energie entspricht Energie $W_2 = T_2 \cdot S_{\ddot{u}}$ (Drücken von Entropie in wärmeren Körper), vermindert um Energie $W_1 = T_1 \cdot S_{\ddot{u}}$ (Entzug von Entropie aus kälterem Körper)



$$W_{\ddot{u}} = (T_2 - T_1) \cdot S_{\ddot{u}}$$

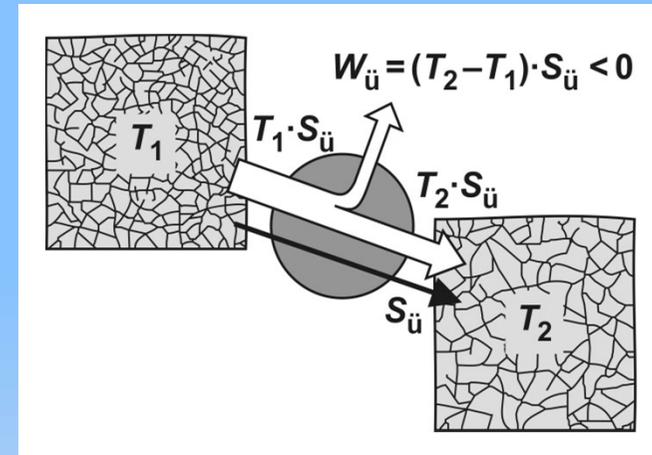
durch Reibung etc. nebenher immer gewisse Entropiemenge erzeugt, was zusätzlichen Energieaufwand erfordert, W_{ges} also größer

⇒ **Wirkungsgrad η** der Apparatur:

$$\eta = \frac{W_{\ddot{u}}}{W_{\text{ges}}}$$

Wärme­kraft­ma­schine

Wärme­kraft­ma­schine („Wärmemotor“):
Umkehrung einer Wärmepumpe, Energiegewinnung beim Übergang von Entropie aus wärmerem Körper mit Temperatur T_1 in kälteren mit Temperatur T_2



Energie lässt sich mit derselben Gleichung berechnen wie bei der Wärmepumpe

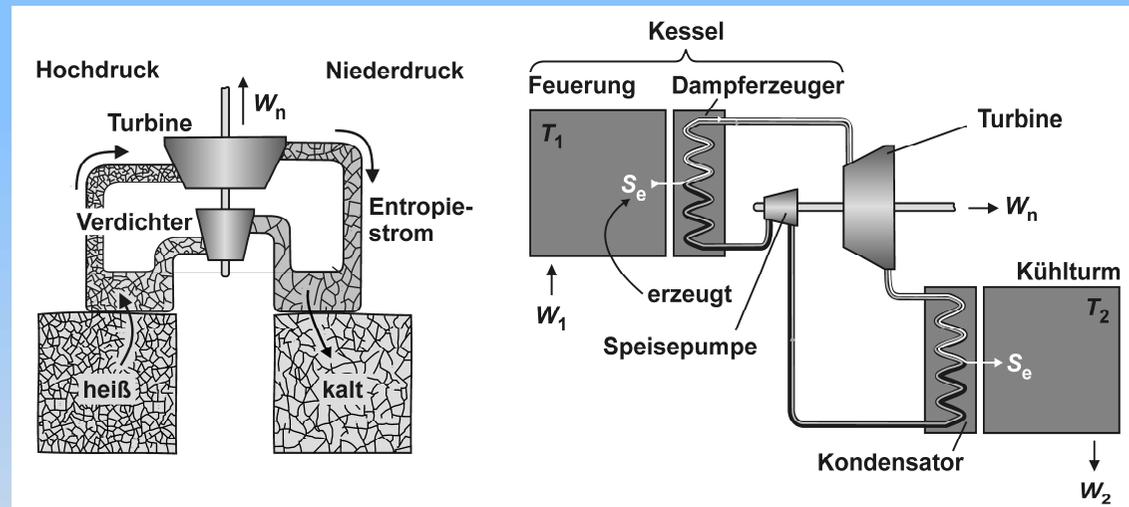
$$W_{\ddot{u}} = (T_2 - T_1) \cdot S_{\ddot{u}}$$

$W_{\ddot{u}}$ jetzt jedoch negativ, da $T_2 < T_1$

⇒ $W_{\ddot{u}}$ keine aufzuwendende Energie, sondern eine gewonnene, eine sog. **Nutzenergie**

Wärme kraftwerk

möglicher innerer Aufbau einer „idealen“ Wärmekraftmaschine und stark vereinfachtes Schaltbild eines Wärmekraftwerks:



im Dampfkraftwerk wird Energie $W_{\dot{u}}$ genutzt ($= -W_n$), die bei Übertragung der Entropie aus dem Dampfkessel in den Kühlturm gewinnbar ist, wobei die Entropie selbst erst unter Energieaufwand W_1 im Kessel erzeugt wird

Einsatz von fossilen Brennstoffen wie Erdöl, Kohle und Erdgas

Biomassekraftwerk

zur Verbesserung der CO₂-Bilanz sind nachwachsende Rohstoffe als Brennstoffe im Kommen wie Holzhackschnitzel aus nicht als Nutzholz geeignetem Waldholz oder Altholz, Holzpellets usw.



**Holzkraftwerk in Lünen
(Altholz, 20 MW)**



**frisch geschreddertes
Holz**



Holzpellets

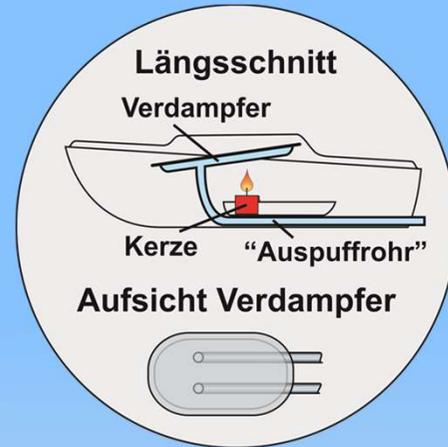
in Biomassekraftwerk werden ca. 60% der Bioenergie lediglich „verheizt“, gehen also verloren ⇒ Bau von Heizkraftwerken, die Kondensationsenergie als Nutzwärme für Raum- und Prozesswärmebereitung abgeben

Knatterboot

3.14

Versuchsdurchführung:

Der Verdampfer im Boot wird mit Wasser gefüllt. Anschließend wird die Kerze angezündet und in das Boot eingesetzt.



Knatterboot

<https://www.job-stiftung.de/index.php?knatterboot>

Knatterboot

3.14



Versuchsdurchführung:

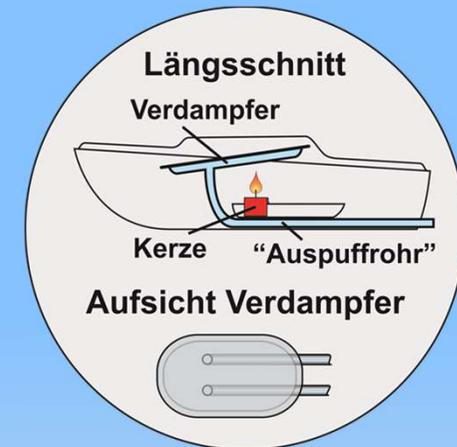
Der Verdampfer im Boot wird mit Wasser gefüllt. Anschließend wird die Kerze angezündet und in das Boot eingesetzt.

Beobachtung:

Nach kurzer Zeit fährt das Boot knatternd los.

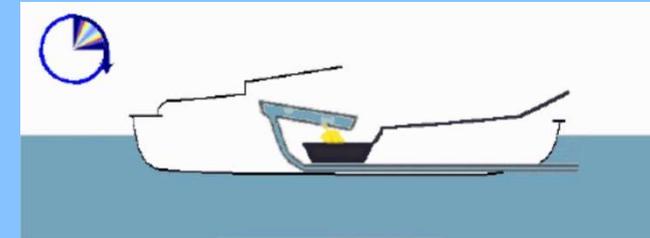
Erklärung:

Das Dampfboot stellt ebenfalls eine Wärmekraftmaschine (einen „Wärmemotor“) dar. Die freiwerdende Energie wird zum Antrieb des Bootes genutzt.



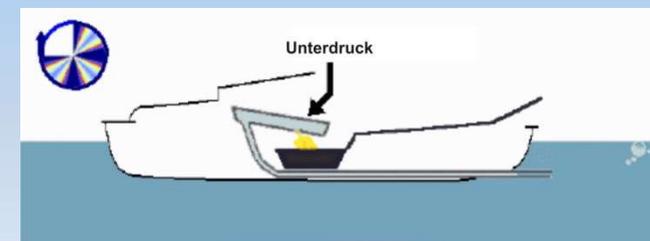
Exkurs: Knatterboot

Zu Beginn der Kreisprozesses wird das Wasser im Verdampfer durch eine Kerze erhitzt.



Kocht das Wasser, so wird ein Dampfstoß erzeugt; dadurch wird das Wasser in den Rohren nach hinten ausgestoßen und das Boot bewegt sich vorwärts.

Nachdem der Heißdampf den Verdampfer verlassen hat, kondensiert ein Teil davon in den kühleren Bereichen der Rohre, wodurch ein Unterdruck entsteht.



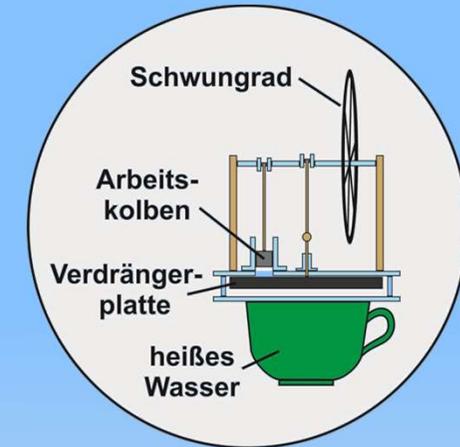
Durch den Unterdruck wird Wasser in die Rohre und den Verdampfer eingesaugt. Der Kreislauf kann erneut beginnen.

Niedertemperatur-Stirlingmotor

3.13

Versuchsdurchführung:

Die Tasse wird mit heißem Wasser gefüllt und der Stirlingmotor aufgesetzt. Nach kurzer Wartezeit wird das Schwungrad angestoßen.



<https://www.youtube.com/watch?v=qJvCbiwnPNM>

Niedertemperatur-Stirlingmotor

3.13



Versuchsdurchführung:

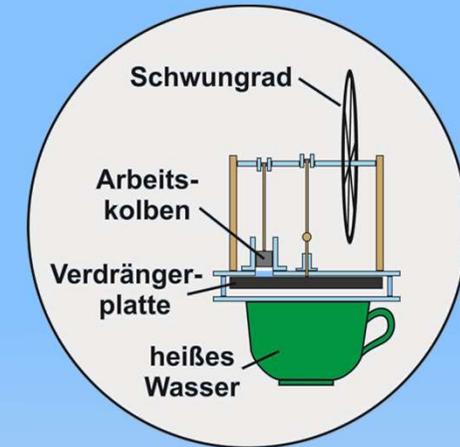
Die Tasse wird mit heißem Wasser gefüllt und der Stirlingmotor aufgesetzt. Nach kurzer Wartezeit wird das Schwungrad angestoßen.

Beobachtung:

Der Motor läuft, solange das Wasser in der Tasse ausreichend warm ist.

Erklärung:

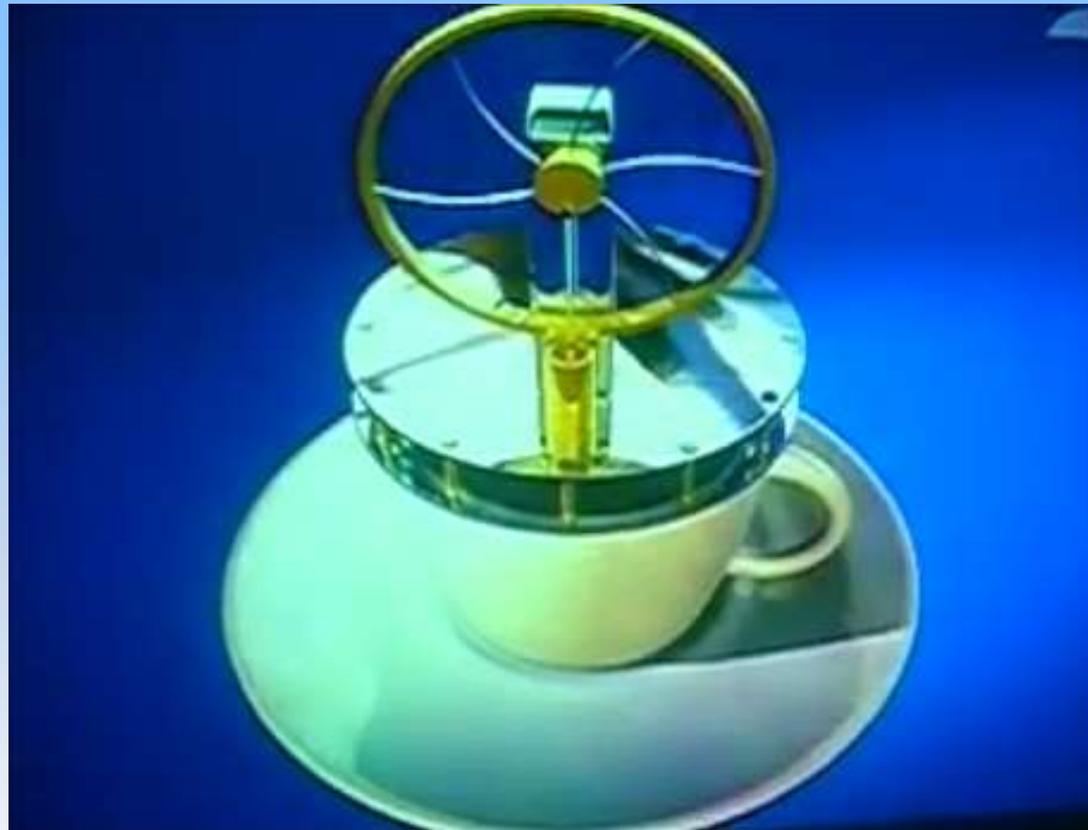
Stirlingmotoren nutzen eine Temperaturdifferenz für den Antrieb. Die Verdrängung der Luft vom heißen in den kalten Bereich des Motors und umgekehrt mit Hilfe der Verdrängerplatte führt zu einer periodischen Kompression und Expansion des Gases, die wiederum eine periodische Bewegung des Arbeitskolbens zur Folge hat.



Exkurs: Niedertemperatur-Stirlingmotor

Prinzip des Motors (3D-Animation)

(Ausschnitt aus einem Beitrag des ProSieben Wissensmagazins „Galileo“)



<https://www.youtube.com/watch?v=76eneqAO9RA&t=0s>

Nutzbare Energie

wird Energie W_1 zur Erzeugung von Entropie S_e verbraucht, ist dies eine „Einbahnstraße“

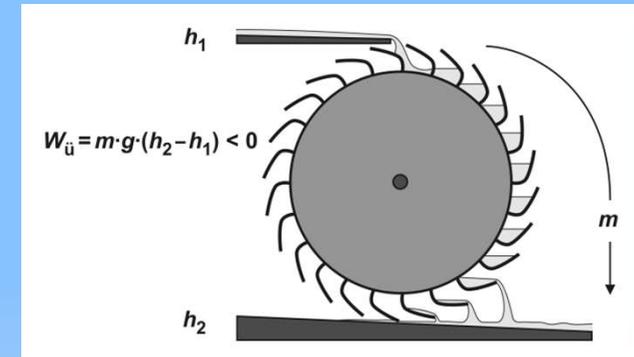


W_1 aber nicht von vornherein als vollständig „verloren“ abzubuchen entsteht S_e bei höherer Temperatur T_1 , ist W_1 teilweise rückgewinnbar; durch Nachschalten eines Wärmemotors, der Entropie von Temperatur T_1 auf niedrigere T_2 befördert, erhält man im Idealfall die Energie $W_{\ddot{u}} = S_e \cdot (T_2 - T_1) < 0$ zurück, die als *abgegeben* negativ zählt da die Entropie S_e nicht zerstört werden kann, muss sie in irgendein Endlager abgeschoben werden; wenn T_2 die Temperatur der Deponie ist, stellt $W_2 = S_e \cdot T_2$ Energieaufwand für diese Abschiebung dar, gleichsam die „Gebühr“ für Nutzung der Deponie; nur W_2 kann als verloren gelten, nicht W_1

wäre ein Lager zugänglich mit Temperatur $T_2 \approx 0$, wäre $W_2 \approx 0$ und man könnte W_1 praktisch vollständig zurückgewinnen

Analogien

nach gleichem Prinzip wie der „Wärmemotor“ arbeitet auch eine Wassermühle, wobei Wasser von einem hohen zu einem tiefen Niveau strömt, der Entropie entspricht dabei die Masse m des Wassers, der Temperatur der Term $g \cdot h$



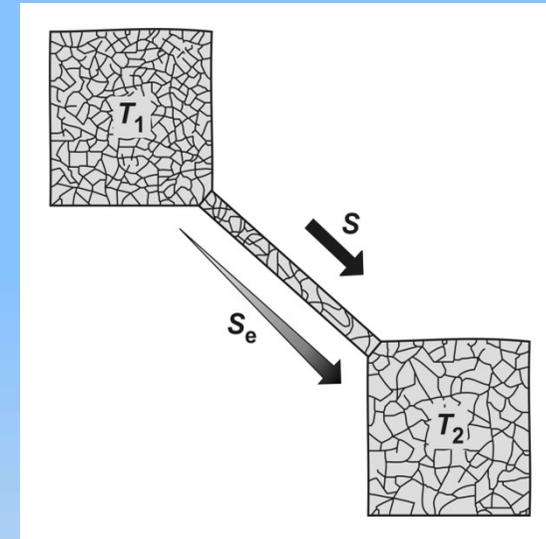
$$W_{\ddot{u}} = m \cdot g \cdot (h_2 - h_1)$$

weitere Beispiele sind eine Turbine, wenn sie zwischen zwei Wasserbehälter verschiedenen hydrostatischen Druckes geschaltet wird, und der Elektromotor

Geschehen in der Natur also so lenkbar, dass dabei Energie übrig bleibt, die *frei* verfügbar ist; indem wir z. B. einen Bach über ein Mühlrad leiten, können wir nicht nur Getreide mahlen, sondern auch Wasser hoch pumpen oder einen Generator treiben

Entropieerzeugung in einem Entropiestrom

betrachtet wird Strömen von Entropie durch eine leitende Verbindung („Leitstrecke“) von Körper mit höherer Temperatur T_1 zu anderem mit niedrigerer Temperatur T_2 (z. B. zu den Seiten hin isolierter Stab aus gut entropieleitendem Material, der an einem Ende mit Bunsenbrenner erhitzt, am anderen hingegen durch Wasser gekühlt wird)



für Überführung einer Entropiemenge S von T_1 nach T_2 ist Energie $W = (T_2 - T_1) \cdot S$ nötig, die *frei* wird ($T_2 < T_1$)

Doch wo bleibt diese Energie?

da sie nicht genutzt wird, dissipiert sie unter Entropieerzeugung, sie wird „verheizt“, $W_v = -W$; Menge S_e , die im kälteren Körper ankommt:

$$S_e = \frac{W_v}{T_2} \quad \text{mit} \quad W_v = -W = -(T_2 - T_1) \cdot S = (T_1 - T_2) \cdot S$$

Entropieerzeugung in einem Entropiestrom

bei Leitung durch ein Temperaturgefälle vermehrt sich demnach die Entropie, und zwar in gesetzmäßiger Weise; das ist eine zwar überraschende, aber zwangsläufige Folge unserer Überlegungen dem kälteren Körper zufließende Energie ergibt sich zu

$$T_2(S + S_e) = T_2 \cdot S + T_2 \cdot \left[\frac{(T_1 - T_2) \cdot S}{T_2} \right] = S \cdot T_1$$

diese ist genauso groß wie die vom heißeren abgegebene, $S \cdot T_1$



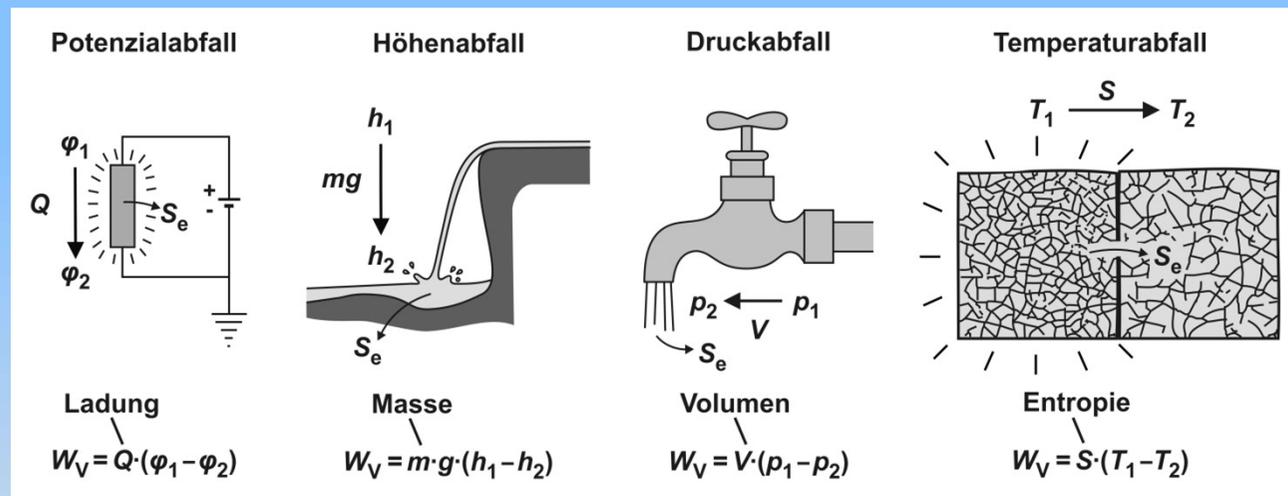
während sich Entropiemenge bei der Leitung vermehrt, bleibt Energiestrom konstant

W_v ist die in der Leitstrecke verheizte Energie, wäre statt der Leitstrecke eine ideale Wärmekraftmaschine zwischengeschaltet, wäre dieser Energiebeitrag die Nutzenergie

⇒ Energie hier nicht genutzt, sondern unter Vermehrung der Entropie verbraucht

Entropieerzeugung in einem Entropiestrom

der Entropieleitung können wir die Elektrizitätsleitung gegenüberstellen oder aber einen Wasserfall, einen geöffneten Wasserhahn etc.



all diesen Vorgängen gemeinsam: formal zwei Teilschritte:

- 1) Freisetzen von Energie durch Abfall eines strömenden „Etwas“ von höherem zu tieferem Potenzial und
 - 2) Verheizen der Energie, wobei Entropie erzeugt wird
- im Falle der Entropieleitung Zusammenhang verwischt, weil strömendes und erzeugtes „Etwas“ von derselben Natur sind

Entropieerzeugung in einem Entropiestrom

Erzeugung von Entropie beim Pressen von Entropie durch einen Widerstand auch experimentell demonstrierbar (Gedankenversuch)

- *Entropiefluss ohne Widerstand:* Hilfskörper zusammengedrückt \Rightarrow bleibt kalt, weil Entropie in Flasche ausweicht; Eis schmilzt, Spiegel der Kapillare fällt
- *Entropiefluss durch einen Widerstand:* Hilfskörper auf gleiches Maß zusammengedrückt \Rightarrow wird warm; weil Entropie wegen des Widerstands nur langsam entweichen kann, sickert sie nur allmählich in die Flasche hinüber; Spiegel in der Kapillare fällt, und zwar tiefer als zuvor!

