

Entropie – leicht verständlich?

Von Energieformen,
ihren Quantitäten und ihrer Qualität,
von Ordnungszuständen und
zum Zusammenhang mit Prozessabläufen

D. A. LEMPE

Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg

2008

Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis

1. Energiewandlung und quantitative Bilanz – I. Hauptsatz der Thermodynamik
2. Umwandelbarkeit als Qualitätskriterium für die Energie
3. Prinzip von der Unsymmetrie der Prozessabläufe – II. Hauptsatz der Thermodynamik
4. Entropie als quantitatives Maß für die Qualität einer Energieform
5. Entropien aus Bilanzen für unterschiedliche Prozesse der Energietechnik, Chemie und Biologie
6. Entropie als Charakteristikum für die Ordnungszustände – eine thermodynamisch-statistische Betrachtung

Verzeichnis der Schema-Unterschriften

Zusammenstellung der Schemata

Symbolverzeichnis

| | | |
|--------------|---|----------------------------------|
| A | Fläche | |
| C_p | Wärmekapazität bei konstantem Druck | |
| C_V | Wärmekapazität bei konstantem Volumen | |
| c | Strömungsgeschwindigkeit | |
| E | Energie | |
| g_n | Normfallbeschleunigung ($g_n = 9,80665 \text{ m s}^{-2}$) | |
| H | Enthalpie | |
| K | Gleichgewichtskonstante | |
| K | Zahl der Komponenten im System | |
| M | Molmasse | |
| M_d | Drehmoment | |
| m | Masse | |
| N | integrierender Nenner | |
| N | Teilchenzahl | |
| n | Stoffmenge | |
| n_d | Drehzahl | |
| p | Druck | |
| P | Leistung | |
| P | Wahrscheinlichkeit | |
| Q | Wärme | |
| Q_{el} | elektrische Ladung | |
| R | molare (universelle) Gaskonstante | |
| S | Entropie | |
| T | thermodynamische Temperatur | |
| t | Zeit | |
| U | innere Energie | |
| V | Volumen | |
| W | Arbeit | |
| x | Stoffmengenanteil | |
| X | Arbeitskoordinate (Verschiebungsgröße) | |
| y | Arbeitskoordinate (Potential) | |
| Z | Zustandsfunktion | |
| \dot{Z} | zeitbezogene Zustandsfunktion (Strom) | (analog für konkrete Funktionen) |
| \bar{z} | molare Zustandsfunktion | |
| z | spezifische Zustandsfunktion | |
| \bar{z}_i | partielle molare Zustandsfunktion | |
| $\{Z\}_{ES}$ | Zahlenwert der Größe Z im gewählten Einheitensystem ES (z. B. SI) | |
| $[Z]_{ES}$ | Einheit der Größe Z im gewählten Einheitensystem ES (z. B. SI) | |
| a, aus | Austritt | |
| e, ein | Eintritt | |
| KR | Kontrollraum (offenes System) | |
| KM | Kontrollmasse (geschlossenes System) | |
| Exp | Expansion | |
| Kom | Kompression | |
| Fu | Funktion (von) | |
| S, L, V | Feststoff-, Flüssigkeits-, Gasphase | |

Griechische Buchstaben

| | |
|---------------|--|
| ε | Teilchenenergie |
| κ | Adiabatexponent (c_p/c_v) |
| ν | stöchiometrischer Faktor |
| $\bar{\mu}_i$ | molares chemisches Potential von Stoff i |
| φ_i^* | Fugazitätskoeffizient von Stoff i |
| ξ | Reaktionsfortschritt |
| Φ_{el} | elektrisches Potential |
| Ω | Zustand der Molekülanordnung |
| Ω_{td} | thermodynamische Wahrscheinlichkeit |
| σ | Grenzflächenspannung |

Indizes unten

| | |
|-------|---|
| 12 | von 1 nach 2 |
| chem | chemisch |
| conv | konventionell (Normierung der Funktionen Z) |
| D | Dissipation |
| Dru | druckbezogen |
| ext | extern |
| ges | gesamt |
| Gl | Gleichgewicht |
| irr | irreversibel |
| i | Komponente i |
| oi | reine Komponente i |
| (0) | Anfang |
| j | Mikrozustand j |
| kin | kinetisch |
| m | Laufzahl |
| mak | makroskopisch |
| mech | mechanisch |
| mik | mikroskopisch |
| p | isobar |
| pot | potentiell |
| Q, q | an Wärme gebunden |
| rev | reversibel |
| St | an Stoff gebunden |
| T | isotherm |
| t | technisch |
| therm | thermisch |
| U | Umgebung |
| V, v | isochor |
| Vol | volumenbezogen |

Indizes oben

| | |
|---|----------|
| B | Bildung |
| R | Reaktion |

| | |
|----|---|
| ∅ | Standard ($T_{(0)}, p_{(0)}$) |
| o | gebildet aus Reinstoffwerten (Grundgröße) |
| iG | Idealgas |
| iM | ideale Mischung |
| L | Flüssigphase |
| S | Feststoffphase |
| Sy | System |
| V | Gasphase |
| LS | Erstarrung (Übergang L → S) |
| LV | Verdampfung (Übergang L → V) |

Vergeude keine Energie, veredle (und nutze) sie! Energetischer Imperativ – nach WILHELM OSTWALD

Prozesse in der Natur und in technischen Bereichen sind auf das engste mit *Energiewandlungen* verbunden. Diese können das Wesen des Prozesses selbst ausmachen, wie bei energietechnischen Vorgängen oder aber maßgeblichen Einfluss auf den Ablauf von Prozessen ausüben, wie dies beispielsweise bei chemischen, biologisch-biotechnologischen u. a. Stoffwandlungen der Fall ist. Schema 1 liefert einen Eindruck über die verwirrende Vielfalt und Komplexität der Umwandlungen bei der Überführung von Primär- in Nutzenergie und wiederum bei deren Anwendung, ohne dass die Darstellung alle Varianten und Verflechtungen enthalten kann. Schema 2 zeigt das Wechselspiel zwischen den das Gesamtsystem betreffenden *äußeren* Energien E_{ext} und den Konstituenten der *Zustandsgröße* *innere* Energie U eines Systems sowie die Formen des *Energietransfers* zwischen den Systemen (*Arbeit* W , *Wärme* Q , Energietransfer mit Stofftransfer E_{Stoff}).

Die Berücksichtigung der Energiewandlung bei energietechnischen und Stoffwandlungsprozessen erfolgt mittels des Komplexes der *thermodynamischen Funktionen* auf der Basis der *Hauptsätze der Thermodynamik*. Diese wiederum fassen als *Axiome* die Erfahrungen im Prozessverhalten der Systeme zusammen. Aus ihnen erkennt man,

- welche quantitativen Zusammenhänge zwischen den einzelnen Energiearten bei ihrer gegenseitigen Umwandlung bestehen,
- welche Vorgänge möglich,
- welche in der Praxis nicht realisierbar sind und
- wo die Grenzen der Umwandlungsmöglichkeiten liegen.

Gleichzeitig werden auch *stoffliche* Eigenschaften der Systeme wie die chemische bzw. thermische Stabilität durch thermodynamische Zustandsgrößen charakterisiert.

1. Energiewandlung und ihre quantitative Bilanz – I. Hauptsatz der Thermodynamik

Auf der Basis des I. Hauptsatzes der Thermodynamik mit dem *Energieerhaltungssatz* als zentraler Aussage lassen sich in Verbindung mit dem Massenerhaltungssatz die Energieumwandlungen quantitativ bilanzieren. Für geschlossene Systeme (ohne Stoff-, aber mit Energietransfer) und offene Systeme (also einschließlich Stofftransfer) können die Energiemengen errechnet werden, die als gewünschte Energieform(en) aus einer ursprünglichen Variante erhalten werden kann (können). Für die technisch wichtigen offenen Systeme ergibt sich beispielsweise für einen definiert festgelegten *Kontrollraum* KR (Schema 3) die in Schema 4 dargestellte Energie- bzw. Leistungsbilanz. Dabei können im allgemeinen Fall die einzelnen Ströme selbst zeitlich veränderlich sein. Für den praktischen Gebrauch ist jedoch vorrangig eine zeitlich konstant fortlaufende Prozessführung, also der *stationäre* Fall, von Bedeutung.

Bei der Ableitung der Bilanzbeziehung wird, wie in der Schema 3 angedeutet ist, das eigentlich offene System durch zwei zeitlich aufeinander folgende geschlossene Systeme ersetzt (Zeitpunkt t vor dem Eintritt von dm_{ein} und dem Austritt dm_{aus} und $t + dt$ nach dem Eintritt dm_{ein} und Austritt dm_{aus} . Die mit *Ein-* und *Ausschub* eines Stoffstroms in das System bzw. aus dem System verbundene Arbeit ergibt zusammen mit der *Volumenänderungsar-*

beit W_{Vol} die sogenannte *Druckänderungsarbeit* W_{Dru} . Zur Charakterisierung des Systems wird anstelle von U die um die Energie von Ein- und Ausschub (pV) modifizierte innere Energie, die Zustandsgröße *Enthalpie*¹ H , nach

$$H = U + pV$$

benutzt, und es gilt weiterhin

$$\underline{W_{Dru,12}} = W_{Vol,12} + \Delta(pV) = \int_1^2 V dp \quad \text{mit} \quad W_{Vol,12} = -\int_1^2 p dV$$

Für die durch die Integrale ausgedrückten Arbeiten werden in beiden Prozessrichtungen die gleichen Beträge erhalten, sie charakterisieren also umkehrbare ("*reversible*") Prozesse. In der Realität wird aber bei der Umwandlung von Arbeit in eine andere Energieform unvermeidlich ein Teil in thermische Energie überführt ("*dissipiert*") und ist in den Bilanzen als stets positive *Dissipationsenergie* W_D zu berücksichtigen. Dies bedeutet, dass für die Realisierung einer Zustandsänderung mehr Arbeit aufgewendet werden muss als durch die Integrale ausgedrückt wird bzw. beim umgekehrten Prozess eine betragsmäßig geringere Arbeit gewonnen werden kann. Alle realen Prozesse sind demzufolge *irreversibel* und können *nicht vollständig*, d. h. ohne *irgendwelche* Änderungen (eventuell auch in der Umgebung oder in anderen Teilsystemen) zu hinterlassen, zurückgeführt werden. Die Dissipation führt zu einer Erhöhung der inneren Energie des Systems. Durch thermischen Kontakt mit der Umgebung oder mit anderen Teilsystemen kann dieser Energiebetrag als Wärme wieder abgeführt werden.

Verbunden mit gegebenenfalls zusätzlichen Arbeitsformen und mit der Dissipationsenergie ergibt sich als die vom oder am offenen System tatsächlich geleistete *technische Arbeit* W_t beim von Zustand 1 zum Zustand 2 verlaufenden technischen Prozess

$$\underline{W_{t,12}} = \underline{W_{Dru,12}} \quad (+ W_{chem,12} + \dots) \quad + \underline{W_{D,12}} \quad \begin{array}{l} W_{D,12} > 0 \quad \text{realer Prozess} \\ (W_{D,12} = 0 \quad \text{reversibler Prozess}) \end{array}$$

In Schema 5 ist der Vergleich zwischen geschlossenen und offenen stationär durchströmten Systemen unter Einbeziehung der inneren und der unter bestimmten technischen Randbedingungen zu berücksichtigenden äußeren Energien angegeben.

Äußere Energien sind bei Bewegung des Systems insgesamt mit einzubeziehen, wenn z. B. große Unterschiede in der Strömungsgeschwindigkeit c des das thermodynamische System ausmachenden *Stoffstroms* genutzt werden sollen, um in Düsen Stoffströme unter Druckabbau zu beschleunigen oder in Diffusoren den Druckaufbau im System durch Abbremsung eines Stoffstromes zu gewährleisten. Große Unterschiede in der Höhenanordnung z von Ein- und Auslass treten auf, wenn Flüssigkeiten über große Höhen gefördert werden sollen. Verschiedentlich werden dabei aus Zweckmäßigkeitsgründen die das Systeminnere betreffende Enthalpie H mit den externen Energien E_{kin} und E_{pot} zur sogenannten "*Totalenthalpie*" H^* zusammengefasst. In der Darstellung in Schema 5 ist auch berücksichtigt, dass die durch die *Arbeitskoordinaten* ausgedrückten Formen der Arbeit (neben den genannten Formen sind je nach Randbedingungen noch weitere denkbar und durch

¹Diese Größe wurde bereits von J. W. GIBBS benutzt, ohne dass er ihr einen Namen gab. Der Name stammt von H. KAMERLINGH ONNES.

"..." angedeutet) sich jeweils auf umkehrbare Prozesse beziehen (Integration führt in beiden Prozessrichtungen zu den gleichen Beträgen), d. h., für den real ablaufenden Prozess ist die Dissipationsenergie mit einzubeziehen. Schema 6 erläutert die Arbeitskoordinaten als Produkte aus einem Potential, das im System Unterschiede (Gradienten) aufweisen muss, um eine Arbeit zu ermöglichen, indem sich der zweite Faktor, die Verschiebungsgröße, ändert, bis durch den Prozess die Gradienten des Potentials abgebaut sind. Im Teilschema 6.3 sind einige mögliche Formen der Arbeit zusammengefasst.

2. Umwandelbarkeit als Qualitätskriterium für die Energie

Der I. Hauptsatz berücksichtigt mit seinen quantitativen Zusammenhängen zwischen den verschiedenen Energieformen aber nicht, dass die gegenseitige Umwandlung dieser Formen nicht problemlos vonstatten geht. Bei der zentralen Rolle, die die Energieumwandlung im Prozessgeschehen spielt, wird die Fähigkeit bzw. Leichtigkeit, in eine Umwandlung einzutreten, zum *Qualitätsmerkmal* für diese Energieform: Je besser, leichter und vollständiger sich die Umwandlung gestaltet, als desto *höher* ist die Qualität der Energieform für die praktische Nutzung einzuschätzen.

Von besonderer Qualität ist demnach die Energieform *Arbeit*, da sie ohne Einschränkungen in andere Energieformen, z. B. auch in andere Formen der Arbeit, umgewandelt werden kann. Als Antriebsenergie spielt sie im technischen Bereich eine dominierende Rolle und ihre Bereitstellung, insbesondere in Form von *Elektroenergie* mit den vielfältigen vorteilhaften technischen Anwendungsmöglichkeiten (saubere Handhabung, vergleichsweise einfach zu realisierender Transport, gute Anpassbarkeit etc.), steht daher im Blickpunkt des technischen Interesses. Die bestehende Unzulänglichkeit bei der Speicherung von Elektroenergie ist für die Zukunft in Kombination mit chemischer Energie, die in Form von Bindungsenergie leicht gespeichert werden kann, denkbar (z. B. in Verbindung mit der Wasserstofftechnologie und mit Brennstoffzellen).

Einschränkend wirkt sich nur der Verlust an Arbeit durch die zwar mittels unterschiedlicher Aufwendungen von außen beeinflussbare, aber nicht komplett zu beseitigende Dissipation aus. Im *gedachten* dissipationsfreien *Grenzfall* wäre eine beliebige komplette Umwandlung von einer Form der Arbeit in eine andere möglich. Dies stellt den reversiblen Grenzfall dar, der aber nur mit *unendlich hohem* äußerem Aufwand, also demzufolge nicht in der Realität, erreicht werden könnte. Dagegen ist die komplette Umwandlung der Energieform Wärme in andere Formen, wie z. B. in Arbeit, auch im gedachten reversiblen Grenzfall nicht möglich. Der im Grenzfall maximal mögliche Umwandlungsanteil hängt auch noch von der Temperatur ab, bei der die Wärme vorliegt: Je höher die Temperatur ist, ein umso größerer Anteil kann umgewandelt werden. Ohne prinzipielle Probleme und auch vollständig kann andererseits die Umwandlung von jeder Form der Arbeit in Wärme realisiert werden. In Schema 7 sind diese Relationen symbolisch veranschaulicht.

3. Prinzip von der Unsymmetrie der Prozessabläufe – II. Hauptsatz der Thermodynamik

Die Randbedingungen, nach denen sich die jeweiligen Energieumwandlungen und letztlich damit die Gesamtprozesse vollziehen, lassen sich durch den II. Hauptsatz der Thermodynamik als Prinzip der *Unsymmetrie* der Prozessabläufe zusammenfassen. Danach läuft

jeder reale (Gesamt-) Prozess *gerichtet* so ab, dass es zu einer *Abnahme* der Qualität der Energie kommt (Prinzip der *Degradation der Energie*). Mittels dieses Prinzips lassen sich die vielfältigen Formulierungen für den II. Hauptsatz zu einer Aussage zusammenfassen. Durch den reversiblen Grenzfall wird ein gedachter Prozess beschrieben, bei dem die Qualität der Energie erhalten bleibt, der aber, wie schon erwähnt wurde, in der Realität bereits nicht mehr erreicht werden kann. Eine Steigerung der Qualität der Energie in einem (Gesamt-) Prozess ist *nicht* möglich. Jedoch ist die Konzipierung von *Teilprozessen* mit Qualitätserhöhung, wie sie als gesellschaftlich relevante Aufgabe steht, realistisch, wenn diese kombiniert werden mit anderen Teilprozessen, die für die Qualitätsabsenkung so weit Sorge tragen, dass der Gesamtprozess zur Degradation der Energie führt (Schema 8).

Für die Umwandlung von Wärme in Arbeit bedeutet dies, dass sie nur möglich ist, wenn neben der damit verbundenen Qualitätserhöhung eine Absenkung der Qualität der Wärme vorgenommen wird. Das kann dadurch erreicht werden, dass ein Teil der Wärme auf ein niederes Temperaturniveau und damit auf eine niedrigere Qualitätsstufe gebracht wird und zwar so viel bzw. so weit, dass insgesamt bei diesem Gesamtprozess eine Qualitätsabsenkung vonstatten geht.

Der qualitative Unterschied zwischen Transferenergie in Form von Arbeit und von Wärme kann aus der unterschiedlichen molekularen Bewegung erklärt werden. Während die makroskopische Größe Arbeit letztlich auf der Energie einer *gerichteten* Bewegung einer großen Zahl von Impulsen, Teilchen, Ladungen etc. beruht, resultiert die makroskopische Größe Wärme aus der Summe der mit der *stochastischen* Bewegung vieler Teilchen verbundenen kinetischen Energie (thermische Energie). Die Energieform Arbeit ist also mit stärker *geordneten* Zuständen verbunden, während Wärme auf eine größere *ungeordnete* Verteilung hinweist. Die Umwandlung von geordneter Bewegung in eine andere geordnete Form ist zwar von einer teilweisen Überführung in ungeordnete Bewegung begleitet, der umgekehrte Prozess der Umwandlung von ungeordneter in geordnete Bewegung ist aber nur wesentlich eingeschränkter und nur in Teilprozessen möglich. Dagegen kann sich der Übergang von geordneter in ungeordnete Bewegung (also Arbeit in Wärme) vollständig und weitgehend problemlos vollziehen, aber unter Verlust der in der Energieform Arbeit steckenden Nutzungsmöglichkeiten.

Die Verbindung der Energieformen mit Ordnungszuständen lässt eine Verallgemeinerung des Prinzips der Unsymmetrie der Prozesse auch auf *stoffliche Systeme* bestehend aus einer *großen* Zahl von Teilchen zu: Makroskopische Prozesse laufen nur in der Richtung ab, in der es insgesamt zu einer Verringerung der Ordnung im System, also zu einem *Abbau von Strukturen* kommt². Der gesellschaftlich gewünschte Aufbau von Strukturen im makroskopischen System ist nur in Kombination mit Teilprozessen möglich, die parallel dazu den insgesamt erforderlichen Strukturabbau realisieren. In Schema 8 ist dies symbolisch zusammengefasst.

Als eine Konsequenz ist festzuhalten, dass sowohl die Erzeugung von Nutzenergie hoher Qualität als auch hochstrukturierter Stoffe mit der Erzeugung von *Energie- und Stoffabfall* unvermeidlich verbunden sind. Für die Gesellschaft besteht demzufolge die Notwendigkeit, einen *plausiblen* Kompromiss zwischen der gewünschten Befriedigung gesellschaftlicher Bedürfnisse und den damit verbundenen nachteiligen Effekten zu finden (*rationelle Ener-*

² Diese Aussage gilt nicht im Bereich der Einzelmoleküle, in dem Prozesse in unterschiedlichen Richtungen ablaufen können (z. B. paralleler Ablauf chemischer Umsetzungen der Einzelmoleküle in Richtung der Bildung und des Zerfalls neuer Moleküle). Problematisch ist der zwischen dem makroskopischen System und den Einzelmolekülen liegende Bereich der *Nanoteilchen*. Die Anwendbarkeit des II. Hauptsatzes hängt ab von der Positionierung zwischen den Grenzen.

gie- und Stoffwirtschaft), um die erforderliche Nachhaltigkeit zu erzielen. Ein wesentliches Problem besteht darin, dass der dargestellte Widerspruch durch eine Optimierung im eigentlichen Sinne auf gesellschaftlicher Ebene nicht objektiv gelöst werden kann.

4. Entropie als quantitatives Maß für die Qualität einer Energieform

Die Überführung der bisher qualitativ diskutierten Prinzipien des II. Hauptsatzes in quantitative Aussagen zur eingeschränkten Umwandelbarkeit von Energie und zum Ausmaß der Dissipation als Ausdruck der *Irreversibilität* eines Prozesses wird durch Einführung einer neuen makroskopischen Größe, der *Entropie* S , Rechnung getragen.

Für die Einführung der Entropie auf klassisch-thermodynamischem Wege dienen die Problemgrößen für die Umwandlung, die Wärme Q und die mit ihr qualitativ vergleichbare Dissipationsenergie W_D , unter Verwendung des I. Hauptsatzes als Ausgangspunkt. Die verallgemeinernde Berücksichtigung weiterer möglicher Formen der Arbeit neben der mit der Volumenänderung verbundenen Arbeit W_{Vol} soll in Form der Arbeitskoordinaten symbolisch erfolgen (ergänzt durch "...") und kann erforderlichenfalls durch konkrete Beziehungen ersetzt bzw. erweitert werden (siehe z. B. Schema 6).

Der Weg der Ableitung geht aus Schema 9 hervor. Die erforderliche Überführung der wegabhängigen Prozessgrößen Q und W_D in eine zur wegunabhängigen Bewertung von Übergängen von einem Anfangs- zu einem Endzustand geeigneten Zustandsfunktion mittels *integrierenden Nenners* N ist eine mathematische Prozedur, für die M. PLANCK hier durch Einbeziehung thermodynamischer Überlegungen gezeigt hat, dass N durch die Temperatur T gegeben ist³. Letztere ist damit unabhängig vom konkreten stofflichen Verhalten universell in die Thermodynamik eingeführt ("*thermodynamische Temperatur*"). Auf molekularer Ebene charakterisiert sie die Art der *Verteilung* der Energie auf die vorliegenden Teilchen. Sie ist demzufolge *nicht* unmittelbar und nicht zwangsläufig mit der Menge an Energie verbunden. Der Temperatúrausgleich zwischen verschiedenen sich im thermischen Kontakt befindenden Teilsystemen ("0. Hauptsatz der Thermodynamik") bedeutet einen Ausgleich der Energieverteilungen, nicht der Energiegehalte. Die Temperatur ist also wie die anderen thermodynamischen Größen nicht auf Einzelteilchen bezogen, sondern ebenfalls eine *makroskopische Eigenschaft*.

Durch die hier gewählte Einführung der Entropie (von R. CLAUDIUS an "Energie" angepasstes Kunstwort mit griechischem Hintergrund – τροπος / Umwandlung) wird der Zusammenhang mit den irreversiblen Prozessen in direkter Weise sichtbar. Es ist zu erkennen, dass die Beschreibung der Irreversibilität als Entfernung vom reversiblen Verhalten mit

$S_{irr} = dW_D/T \geq 0$ vorzunehmen ist, während $S_Q = dQ/T \geq 0$ als die an Wärme gebundene Entropie deren Qualität charakterisiert. Man beachte: Je *kleiner* die Entropie, desto *höher* ist die Qualität von Q ! Die Entropie S_Q tritt mit der Wärme Q in ein System ein bzw. verlässt das System mit ihr. Dagegen ist die Energieform Arbeit *entropiefrei*. Nur in definierten Fällen – wie beispielsweise in den allerdings technisch vielfach wichtigen *adiabaten* Prozessen – stellt die Gesamtentropieänderung das Kriterium für die Irreversibilität dar.

Schema 10 weist auf die quantitativen Zusammenhänge zwischen Entropieproduktion und Dissipationsenergie hin. Es zeigt sich, dass die Summe aus auftretender Wärme und Dissipationsenergie der *Wärme des reversiblen Prozesses* entspricht, wodurch sich ergibt

³ PLANCK, M.: Vorlesungen über Thermodynamik. 1. Aufl. 1897. Neuauflage bei Verlag W. de Gruyter, 1999

$$dS = dS_Q + dS_{\text{irr}} = \frac{dQ}{T} + \frac{dW_D}{T} \Rightarrow \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

Dies kommt beispielsweise bei den graphischen Darstellungen in den p, v - und T, s -Diagrammen ("*Arbeits*"- und "*Wärme*"-Diagramme) zum Tragen. So stellen die Flächen unter den p, v - bzw. im Falle offener Systeme den v, p -Kurven stets die *reversiblen* Volumenänderungs- bzw. Druckänderungsarbeiten dar, die sich also von den real an dem oder von dem System geleisteten Arbeiten um die Dissipationsenergie unterscheiden. Dagegen enthalten im Wärmediagramm die Flächen unter den T, s -Kurven stets Wärme *und* Dissipationsenergie, die addiert zur reversiblen Arbeit die Änderung von U bzw. H liefern. Eine Separierung der Anteile ist nur möglich, wenn bestimmte Festlegungen getroffen werden können (wie Reversibilität, Adiabasie, Erfahrungswert für Irreversibilitätsanteil u. a.).

Schema 11 demonstriert anschaulich die Anwendung des Energie- (I. Hauptsatz) und des Entropieprinzips (II. Hauptsatz) an einem sehr vereinfachten Beispiel für die parallele Umwandlung von Wärme Q_1 bei einer gegebenen Temperatur T_1 in Arbeit W und eine Wärme Q_2 der Temperatur $T_2 < T_1$ zwischen Teilsystemen in einem insgesamt isolierten System. Während der I. Hauptsatz in allen Prozessvarianten erfüllt bleibt, zeigt die Entropieproduktion ($S_{\text{irr}} \geq 0$) an, bis zu welchem Anteil die Umwandlung im Grenzfall hier möglich ist. Der in der Realität gegenüber dem Grenzfall *zusätzlich* nicht umgewandelte Teil der Wärme ist mit W_D bei der Umwandlung verschiedener Arbeitsformen ineinander vergleichbar ("bleibt als dissipierte Energie zurück") und wird auch in dieser Weise verwendet.

Durch isobare bzw. isochore Zuführung von Wärme zum System und der damit verbundenen Temperaturerhöhung wird die Entropie vergrößert, ebenso bei isothermer Volumenvergrößerung, während sie sich durch isotherme Erhöhung des Druckes verringert. Aus der Kombination von I. und II. Hauptsatz ergeben sich die folgenden Abhängigkeiten ($m = \text{const}$ bzw. $n = \text{const}$; analog für molare und spezifische Größen)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = \frac{C_v}{T} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad \text{bzw.} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

Wird dagegen eine isochore Druckerhöhung bzw. eine isobare Volumenvergrößerung vorgenommen, steigt die Entropie in beiden Fällen, da sich jeweils die Temperatur mit erhöht

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_v = \frac{C_v}{T(\partial p/\partial T)_v} (> 0) \quad \text{bzw.} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \frac{C_p}{T(\partial V/\partial T)_p} (> 0)$$

Integration über die im allgemeinen Fall selbst temperaturabhängigen Wärmekapazitäten (Datenbank) bzw. über das p, v, T -Verhalten (Zustandsgleichungen) führt unter Bezugnahme auf einen geeignet gewählten *Referenzzustand* (für die Integrationskonstante) zu den endlichen Abhängigkeiten. Mit der Wahl

$$S_{T \rightarrow 0} = 0$$

wird nach Überlegungen von W. NERNST eine "absolute Entropie" erhalten ("NERNSTsches Wärmetheorem" bzw. "III. Hauptsatz der Thermodynamik"). Jedoch handelt es sich hier um eine zwar sinnvolle, aber doch willkürliche Festlegung (nach PLANCK "*konventionelle Entropie*"), wie es für solche Festlegungen auch bei den anderen thermodynamischen Funktio-

nen analog gilt. Für die Anwendung zur Beschreibung eines Prozesses zwischen Anfangs- und Endzustand spielt dies auch keine Rolle, da sich jegliche einheitlich gewählte Bezugszustände letztlich herausheben.

5. Entropien aus Bilanzen für unterschiedliche Prozesse der Energietechnik, Chemie und Biologie

Im offenen System tritt eine Entropieänderung auch gebunden an den Ein- und Austritt von Stoffen bzw. Stoffströmen in den bzw. aus dem Kontrollraum auf. In Schema 12 ist die *Bilanzierung eines Kontrollraums* um die Entropie erweitert, wodurch eine simultane Anwendung von I. und II. Hauptsatz realisiert wird (Schema 12.1). Diese Bilanzen enthalten stets die Differenzen der *Zustandsfunktionen* Enthalpie und Entropie (je nach praktischer Anwendung als Ströme, extensive, spezifische oder molare Größen) zwischen End- und Anfangszustand und auf der anderen Seite die *Prozessgrößen* Arbeit, Wärme und Dissipationsenergie, deren Kombination die Vielfalt der Prozessdurchführung ermöglicht. Grundsätzlich kann diese je nach gewählter Zielstellung und in Kauf genommenem äußerem Aufwand zwischen dem Grenzwert des reversiblen Prozesses mit minimal zuzuführender oder maximal gewinnbarer Arbeit und im Falle einer möglichen Arbeitsleistung durch das System zwischen dem Grenzwert des vollständig irreversiblen Prozesses ohne jegliche tatsächliche Arbeitsleistung, aber im allgemeinen mit einfacherer technischer Realisierung angesiedelt sein (Schema 12.2). Muss zur Realisierung eines Prozesses Arbeit am System geleistet werden (wie z. B. bei der Aufladung einer Batterie durch von außen zugeführter elektrischer Arbeit), ist dieser letztgenannte Grenzfall nicht sinnvoll: Dieser Prozess wäre bei kompletter Dissipation generell nicht realisierbar.

Die Bilanzen können in der angegebenen Form für beliebige Energie- und Stoffwandlungsprozesse wie beispielsweise Kompression/Expansion, Vermischung von Feuchtluft- oder anderen Stoffströmen, Wärmeübertragung, aber auch für chemische sowie Phasenreaktionen etc. angewendet und damit die Lösung der jeweiligen Aufgabenstellung auf ein einheitliches Prinzip zurückgeführt werden. Dabei kann insbesondere auch die Rolle der Entropie in den verschiedenen Situationen erfasst und bewertet werden.

Mit der Bilanz lässt sich das bereits vereinfacht behandelte Beispiel der Überführung von Wärme in Arbeit als ein stationär ablaufender Prozess unter konsequenter Verwendung der in der Thermodynamik üblichen Vorzeichenregel wiedergeben und der Einfluss der Entropie auf die Möglichkeit der Umwandlung hervorheben (siehe Abschn. 4.). Dies ist in Schema 13 dargestellt.

In Schema 14 sind die Daten und Ergebnisse für eine solche Bilanzierung anhand einer der praktischen Anwendung nahe kommenden stationär arbeitenden adiabaten Kompression und Expansion von Luft (als ideales Gas betrachtet) angegeben und graphisch illustriert. Aus den Darstellungen geht der Vergleich zwischen den reversiblen Grenzfällen [berechnet auf der Basis der *Adiabatengleichung*: $p v^\kappa = \text{const}$; $\kappa = c_p/c_v \neq f(T)$] und den irreversiblen Verläufen hervor, wobei letztere mittels der *Polytropengleichung* (Basis: $p v^n = \text{const}$) berechnet werden.

Schema 14.3 veranschaulicht die Entropiekonstanz im reversiblen Fall, bei dem es zu einer Kompensation der *Entropieabnahme* durch die *Druckerhöhung* und der *Entropiezunahme* durch die *Temperaturerhöhung* bei der Kompression bzw. entsprechend umgekehrt bei der Expansion kommt. Dagegen führt im realen irreversiblen Fall die erforderliche größere Ar-

beitsleistung bei der Kompression zu einer gegenüber dem reversiblen Fall höheren Endtemperatur, da die jetzt dissipierte zusätzlich erforderliche Arbeit als thermische Energie im System gespeichert wird. Analog wird bei der Expansion ein Teil der möglichen frei zu setzenden Arbeit dissipiert und im System als thermische Energie gespeichert, so dass auch bei der realen Expansion eine höhere Endtemperatur vorliegt als beim reversiblen Prozess. In beiden Fällen bedeutet dies eine Vergrößerung der Entropie im System, da es keinen Entropietransport mit einem Wärmestrom über die Systemgrenze hinweg gibt.

Die Entropiezunahme im System durch die (positive) Entropieproduktion im irreversiblen Fall sowohl für die Kompression als auch die Expansion sind als jeweilige Flächen unter den T,s -Kurven abzulesen. Die Berechnung der Werte für n erfolgt aus den Daten für den Anfangspunkt 1 von Kompression bzw. Expansion ($p_1, T_1 \rightarrow v_1^{iG}$) und dem im *tatsächlichen* Prozess beobachteten Endpunkt 2 ($p_2, T_2 \rightarrow v_2^{iG}$). Dabei gilt für die Kompression $n > \kappa$ und für die Expansion $1 < n < \kappa$. Entropiekonstanz im irreversiblen Fall würde die Abfuhr von Wärme zum Ausgleich der Entropieproduktion erfordern, was hier nicht der Fall ist. Das Schema (Tabelle in 14.1 und Bild in 14.2) zeigt auch, dass der reversible Anteil der Arbeit (Druckänderungsarbeit im Arbeitsdiagramm) sich gegenüber dem reversiblen Prozess etwas vergrößert, da das System im irreversiblen Prozess bei höherer Temperatur endet als im reversiblen Fall (entsprechende Werte in Klammern für das Beispiel in der Schema-Tabelle). Dies hat Auswirkungen auf die Bildung der *Wirkungsgrade* (*isentropen* Wirkungsgrad: Vergleichsgröße: Arbeit im reversiblen Prozess; *polytropher* Wirkungsgrad: Vergleichsgröße: Anteil der reversiblen Arbeit im irreversiblen Prozess). Demzufolge sind auch die tatsächlich aufzuwendende technische Arbeit bei der Kompression und umgekehrt die gewinnbare technische Arbeit W_t bei der irreversiblen Entspannung betragsmäßig etwas größer als durch die Addition der Dissipationsenergie zur Druckänderungsarbeit des jeweiligen reversiblen Prozesses erhalten würde.

Eine einfache Anwendung ist in Schema 15 mit dem irreversiblen Übergang von *unterkühltem* Wasser (L) in Eis (S) bei -5 °C , d. h. unterhalb der bei 0 °C liegenden (Gleichgewichts-) Erstarrungstemperatur erläutert. Während die Erstarrung bei 0 °C als reversibel angesehen werden kann und der massenbezogene Entropieabfall aus der Abführung der Erstarrungswärme bei dieser Temperatur nach

$$\Delta^{LS}s = s_{q(LS)}^{LS} = \frac{q^{LS}}{T^{LS}} = \frac{\Delta^{LS}h}{T^{LS}} = \frac{-333,2}{273,2} \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1} = -1,219 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

folgt, tritt bei der Überführung von unterkühltem Wasser eine zusätzliche *Entropieproduktion* als Begleiterscheinung der Irreversibilität auf, so dass die Gesamtentropieabsenkung betragsmäßig geringer ausfällt ($-1,180 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Schema 15 zeigt, wie diese mit Hilfe der Bilanzgleichung erhalten werden kann. Die Konsequenz ist ein möglicher spontaner Übergang der Flüssigkeit in den festen Zustand, sofern nicht kinetische Faktoren diesen behindern, wie dies beim Übergang zum festen Aggregatzustand häufig vorkommt.

In analoger Weise kann die Bilanzierung auch auf chemisch reagierende Systeme angewendet werden, wie Schema 16 anhand der Ammoniaksynthese verdeutlicht. Aus den in der Schema-Tabelle zusammengestellten Daten (berechnet mit den Programmen ZUST und KOMPLEX unter Berücksichtigung des Realgasverhaltens mittels der SOAVE/REDLICH/KWONG-Zustandsgleichung) kann die Bilanzierung der Energie- und der Entropieströme vorgenommen werden. Auch hier können letztlich reversible und irreversible Prozessgestaltung miteinander verglichen werden. Dabei wird deutlich, welcher Verlust an Arbeitsfähigkeit bei der klassischen irreversiblen Reaktionsführung auftritt und dass aus thermodynamischen

scher Sicht die Durchführung von Reaktionen z. B. in einer *Brennstoffzelle* auf elektrochemischem Wege mit direkter Gewinnung von Arbeit anzustreben wäre. Neben der Reaktionsarbeit bei der Reaktionstemperatur T kann weitere Arbeit gewonnen werden, wenn die bei T unvermeidliche Wärme ($T \Delta S$) noch mittels eines Kreisprozesses auf Umgebungstemperatur $T_U (< T)$ überführt wird (reversible Gesamtarbeit entspricht dann der *Exergieänderung* durch die Reaktion ΔE_x). Und es zeigt sich auch, dass nicht die mit dem Entstehen und Verschwinden von Stoffen unvermeidlich verbundene Entropieänderung, die je nach Reaktion positiv oder negativ sein kann, sondern die auftretende *Entropieproduktion* (S_{irr}) für den irreversiblen Reaktionsverlauf verantwortlich und demzufolge als Ausgangspunkt für eine Prozessbewertung im Sinne einer rationellen Energiestrategie zugrunde zu legen ist.

Anhand der Bilanzen lassen sich auch die verschiedenen Varianten der Änderung der thermodynamischen Funktionen diskutieren (z. B. $\Delta H < 0$; $\Delta S < 0$ wie im eben diskutierten Beispiel, aber auch die anderen Fälle wie $\Delta H < 0$; $\Delta S > 0$, wobei im Falle einer reversiblen Reaktion $Q > 0$ werden muss, oder $\Delta H > 0$; $\Delta S > 0$). In extremen Fällen kann die Variante bereits anhand der Grundreaktionsfunktionen (Kombination der Reinstoffgrößen) abgeschätzt werden. Jedoch ist der Einfluss der Stoffmengen der Komponenten nicht generell zu vernachlässigen. Bei der Variante $\Delta H > 0$; $\Delta S < 0$ zeigt die Bilanz, dass eine derartige Reaktion in direkter Weise *nicht* möglich ist.

Ein solches Beispiel ist aus dem biologischen Bereich mit dem Komplex der *Dissimilation* und *Assimilation* bekannt. Bei der *Dissimilation* geht es vereinfacht dargestellt um den Abbau organischer Substanz im lebenden Körper unter Gewinnung von Energie in Form von Arbeit und Wärme, wobei komplexe Kreislauf-Mechanismen die direkte anteilige Gewinnung von *Muskelarbeit* ermöglichen. Bei diesem Prozess fallen Wasser und Kohlenstoffdioxid als Abprodukte an. Schema 17.1 charakterisiert bereits anhand der Standardfunktionen die extremen Größenordnungen, in denen sich die thermodynamischen Funktionen verändern, wenn beispielsweise Glucose als Modellkomponente für die organische Substanz herangezogen wird. Das Schema zeigt, dass die Umwandlung in dieser Richtung problemlos realisierbar ist.

Bei der *Assimilation* erfolgt in den grünen Blättern (Chlorophyll) der Pflanzen dagegen der Aufbau der organischen Substanz. Die thermodynamischen Funktionen zeigen jetzt, dass diese stark endotherme Reaktion aufgrund der zusätzlich noch mit ihr verbundenen starken Absenkung der Entropie nicht in direkter Weise möglich ist⁴. Um die in den Blättern auf der Basis der Energie des eingestrahlteten Sonnenlichtes⁵ ablaufende Photosynthese als *Mechanismus* für diese Umwandlung prinzipiell zu ermöglichen, müssen zusätzlich Parallelprozesse ablaufen, die insgesamt zu einer Degradation der Energie, also insgesamt zu einer (positiven) Entropieproduktion führen (siehe Abschn. 3.). Das ist in diesem Falle zunächst die Verdampfung von über die Stöchiometrie hinaus *zusätzlich* zur Reaktion zuzufügendem Wasser in Gegenwart von Luft zur (Verdunstungs-) Kühlung der Blätter⁶ (Wasserüberschuss X gegenüber der Stöchiometrie). Mit der Wasserdampfbildung ist aber noch keine ausreichende Entropiezunahme zur Kompensation verbunden. Es muss darüber hinaus weitere Luft als Gaskomponente *zusätzlich* zur ohnehin erforderlichen Sicherung des

⁴ Die aus diesen Daten für 25 °C berechenbare Gleichgewichtskonstante ergäbe $K_x = 3,5 \times 10^{-505}$.

⁵ Von der Sonne werden abgestrahlt ca. 1,330 kW m⁻², davon Anknüpfung auf der Erde 75 %. Absorption von gelbrotem Licht mit 65 % der Energie und Berücksichtigung der Abstrahlung von den Blättern bei ungefähr konstanten 25 °C (Verdunstungskühlung) führt zur Nettoenergieaufnahme über die Blätter von 0,201 kW m⁻².

⁶ Ohne Überschuss-Wasser würden bei der sich dann einstellenden Temperatur von ca. 55 °C (folgt aus der Energiebilanz) die Blätter zerstört.

CO₂-Bedarfs (CO₂-Gehalt der Luft ca. 0,03 %) für die Reaktion angeboten werden (Luftüberschuss Y gegenüber der CO₂-Stöchiometrie), die sich mit dem Wasserdampf vermischt und dabei soviel (Mischungs-) Entropie produziert, dass die Entropieabnahme durch die Reaktionskomponenten überkompensiert werden kann. Schema 17 zeigt die dazu berechneten erforderlichen (Mindest-) Überschüsse an Wasser (ca. 600fach) zur Sicherung der Temperaturkonstanz in den Blättern und Luft (\geq ca. 3fach) für die Entropieproduktion. Zwei Bilanzrechnungen zeigen (Schema 17.2), dass ohne Überschuss an beiden Stoffen *keine* spontan ablaufende Reaktion möglich ist ($X = 1; Y = 1: P_{12} > 0$ bzw. $\dot{S}_{irr} < 0$). Auch der alleinige Überschuss von Wasser reicht nicht aus (nach gleichem Prinzip mit $X \approx 600$ und $Y = 1$ wird ebenfalls eine negative Entropieproduktion erhalten). Erst der in der zweiten Rechnung einbezogene zusätzliche Luftüberschuss von $Y \geq 3$ führt zu negativer, also frei werdender Reaktionsarbeit (bzw. –leistung) bei reversibler bzw. positiver Entropieproduktion bei irreversibler Führung, wie am Beispiel von $Y = 100$ aus den Daten im Schema 17.2 ersichtlich wird. Das hier durch die thermodynamischen Funktionen auch quantitativ abgeschätzte Erfordernis zur Bereitstellung von genügend Wasser und Luft zur Sicherung des Pflanzenwachstums wird im gärtnerischen Alltag hinlänglich bestätigt.

6. Entropie als Charakteristikum für die Ordnungszustände – eine thermodynamisch-statistische Betrachtung

Der erwähnte Zusammenhang zwischen der Entropie und der *Ordnung* im System ist anhand folgenden Vorganges noch deutlicher zu veranschaulichen. Werden zwei verschiedene reine Stoffe, die als im Idealgaszustand vorliegend anzusehen sind, miteinander in stofflichen Kontakt gebracht, setzt ein spontaner und damit irreversibler Mischungsprozess ein, obwohl keinerlei Energien, weder Arbeit noch Wärme, über die Systemgrenze transferiert werden, das System sich also wie ein isoliertes System verhält. Auch im Falle realer Gase wären die energetischen Effekte sehr klein und hätten für das prinzipielle Ergebnis keine Bedeutung. Hier wird also offensichtlich, dass die *Erhöhung der Unordnung* im System nach Dispergierung der Teilchen der beiden Komponenten ineinander gegenüber dem Verweilen der Reinstoff-Moleküle in getrennten Räumen für die Entropiezunahme durch deren Produktion bei diesem Prozess maßgeblich ist. In Schema 18 ist dieser Vorgang symbolisch dargestellt. Die der Mischungsentropie entsprechende Entropieproduktion lässt sich dabei nach M. PLANCK über einen aus reversiblen Teilprozessen (isotherme Expansion von Anfangsdruck p auf die jeweiligen Partialdrücke p_1 und p_2 und volumenkonstantes Zusammenschieben der Teilsysteme mit jeweils nur für eine Komponente durchlässigen Membranen, also bezogen auf die Komponenten isochor) bestehenden Ersatzprozess ermitteln.

Die Berechnung ist parallel dazu auch auf thermodynamisch-statistischem Weg mittels des von L. BOLTZMANN abgeleiteten Zusammenhanges der Entropie S mit der *thermodynamischen Wahrscheinlichkeit* Ω_{td} ohne Umweg über Energien direkt über die Erfassung der möglichen Teilchenanordnungen und ihrer Verschiebungen realisierbar⁷

$$S = k_o \ln \Omega_{td}$$

$$k_o = 1,38066 \cdot 10^{-26} \text{ kJ K}^{-1}$$

(BOLTZMANN-Konstante)

⁷ Eine weitere Verallgemeinerung des Begriffs der Entropie erfolgt in der Informationstheorie, in der die "Informationsentropie" den Informationsgehalt einer Nachricht (im Sinne einer Strukturierung) ausdrückt, berechenbar mit der zur BOLTZMANN-Gleichung analogen SHANNON-Beziehung.

Die thermodynamische Wahrscheinlichkeit entspricht dabei direkt der Zahl der maximalen *Anordnungsmöglichkeiten der Moleküle*, die einen bestimmten Zustand ausmachen (nicht wie die mathematische Wahrscheinlichkeit P auf eine Gesamtzahl bezogen; Schema 19). Wird für $T \rightarrow 0$ in einem idealen Kristall nur eine Molekülanordnung ($\Omega_{td} = 1$) angenommen⁸, gilt

$$S_{T \rightarrow 0} = 0 \quad (\rightarrow \text{"konventionelle Entropie"})$$

Durch Temperaturerhöhung mittels Zufuhr von Wärme wird die Ordnung im System gestört, und es tritt eine Entropieerhöhung auf. Dies wird insbesondere spürbar beim Übergang vom festen zum fluiden Zustand mit der mehr oder minder freien Beweglichkeit der Teilchen [über flüssigen ($S^l > S^s$) schließlich zum gasförmigen Zustand ($S^v > S^l$)]. Auch bei Volumenvergrößerung verringert sich durch die besseren Verteilungsmöglichkeiten die Ordnung im System (besonders deutlich beim Übergang kondensierter Zustand \rightarrow Gasphase), während sie durch Druckerhöhung (Zusammenpressen der Teilchen) vergrößert wird. Demzufolge steigt die Entropie im erstgenannten Fall und im zweiten verringert sie sich. Diese Vorstellungen gehen konform mit den klassisch-thermodynamischen Beziehungen für die Temperatur-, Druck- und Volumenabhängigkeit der Entropie (siehe S. 11).

Durch Anwendung der Näherungsbeziehung von STIRLING für den Umgang mit großen Zahlen

$$\ln \Omega_{td} \approx (N \ln N - N) - \sum_m (N_m \ln N_m - N_m)$$

sind die makroskopischen Zustände aus den Anordnungsmöglichkeiten der Moleküle berechenbar.

In Schema 19 ist dies für die allgemeine Zuordnung beispielhaft demonstriert. Obwohl es sich um statistische Aussagen mit entsprechender Schwankungsbreite (beispielsweise ausgedrückt durch die sogenannte Halbwertsbreite $b_{1/2}$) handelt, kann bei einer großen Zahl an Teilchen, wie es bei Molekülen der Fall ist (Größenordnung 10^{26} !) und damit an Anordnungsmöglichkeiten von sicheren Ergebnissen ausgegangen werden, wie schon beim Übergang von der sehr kleinen "Teilchen"zahl 8 über 100 Teilchen zur deutlich größeren Zahl 1000 in Schema 19 zu erkennen ist.

Die thermodynamisch-statistische Berechnung der *Mischungsentropie* ist in Schema 20 erläutert, wobei hier von einer Anfangsentropie S_0 des zunächst aus den Reinstoffen zusammengesetzten Systems vor dem Mischen auszugehen ist. Dabei wird dargestellt, wie in formal richtiger Weise (was Dimensionen bzw. Einheiten betrifft) mit den großen Zahlen umgegangen werden kann (über $N = n N_A$ mit Stoffmengen n/kmol und AVOGADRO-Konstante $N_A/\text{kmol}^{-1} = 6,0221415 \cdot 10^{26}$ und damit⁹

⁸ So wie es am absoluten Nullpunkt noch eine verbleibende Energie gibt ("Nullpunktsenergie") und eine mit der HEISENBERG'schen Unschärferelation zusammenhängende Bewegung der Teilchen ("Nullpunktsschwingung"), ist auch das Nullsetzen der Entropie eine Übereinkunft ("Konvention").

⁹ "Ing.-SI" bedeutet das an den Ingenieurgebrauch angepasste SI: m, s, K (°C), kg, kmol, kN, kPa, kJ, kW, kC. Dagegen werden im *kohärenten* SI keine Vorsilben (Ausnahme: kg) benutzt, sondern es wird mit Zehnerpotenzen gearbeitet. Die molare (universelle) Gaskonstante hat in beiden Systemen den gleichen Zahlenwert $\{R\}_{\text{Ing.-SI}} = \{R\}_{\text{koh. SI}} = 8,3144727$.

$$n N_A = (n/\text{kmol}) (N_A/\text{kmol}^{-1}) = \{n\}_{\text{Ing.-SI}} \{N_A\}_{\text{Ing.-SI}}$$

die Bilanz mit den auf die Teilräume verteilten Teilchen aufgestellt und das erforderliche Maximum der Zahl der Teilchenanordnungen gefunden werden kann. Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse von Berechnungen mit Einzelteilchen bzw. mit großen Teilchenzahlen kann über die molare Entropie \bar{s} hergestellt werden

$$\bar{s} = \frac{S}{n} = \frac{N_A S}{N}$$

Die Demonstration an Zahlenbeispielen zeigt in Schema 21, dass auf thermodynamisch-statistischem Wege unter Anwendung *großer* Teilchenzahlen das gleiche Ergebnis wie klassisch-thermodynamisch nach PLANCK erhalten wird.

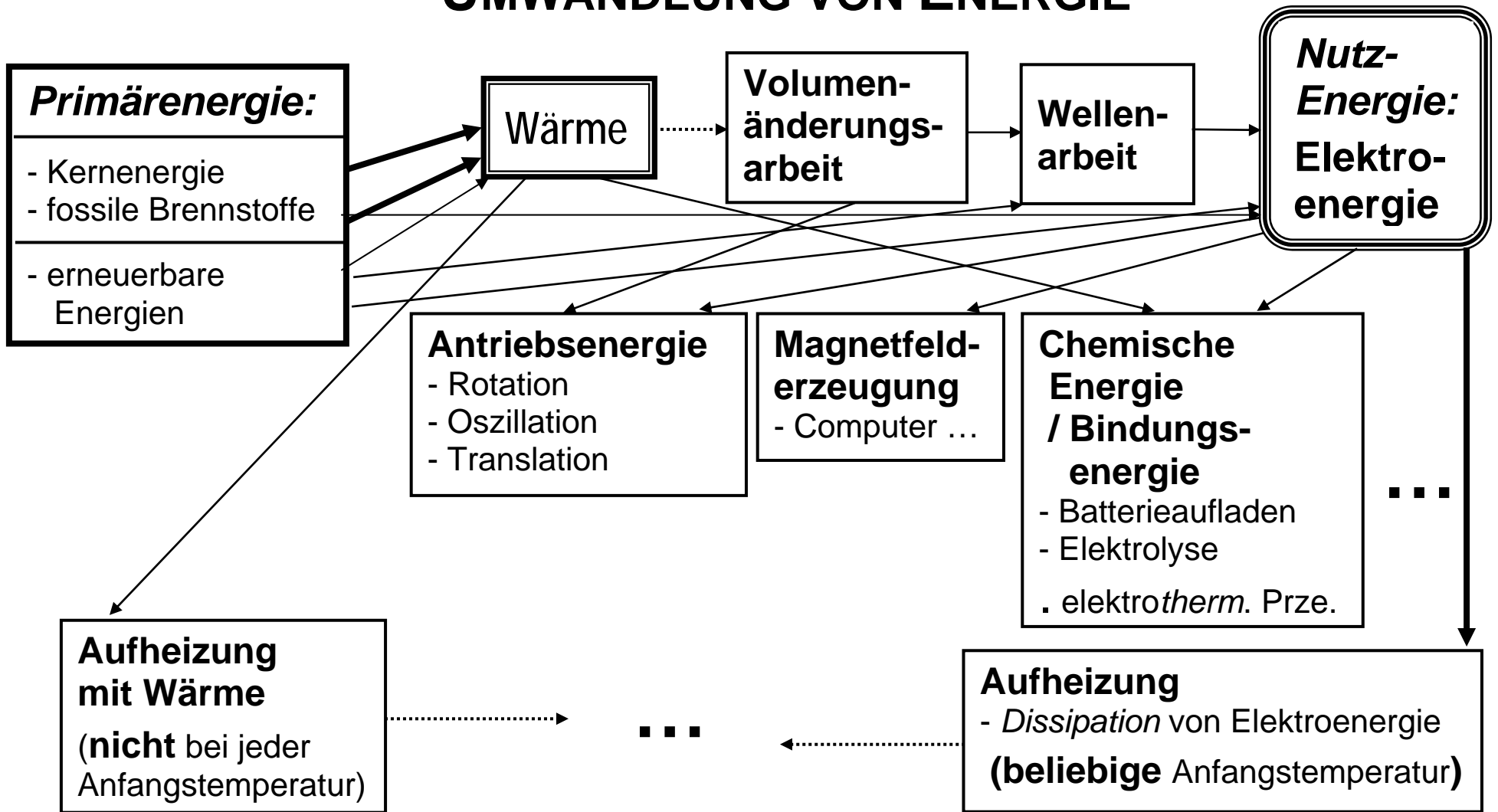
Verzeichnis der Schema-Unterschriften

Schema

- 01 Varianten der Energieumwandlung
- 02 Äußere und innere Energien und Varianten des Energietransfers
- 03 Festlegung eines Kontrollraums KR im offenen System für die Bilanzerstellung
- 04 Energie-/Leistungs-Bilanz (I. Hauptsatz der Thermodynamik)
- 05 I. Hauptsatz für geschlossene und offene Systeme im Vergleich
- 06 Arbeitskoordinaten und Formen der Arbeit
- 07 Unterschiedliche Qualität von Arbeit und Wärme
- 08 Unsymmetrie von Prozessen als Leitprinzip (II. Hauptsatz der Thermodynamik)
- 09 Einführung der Entropie auf klassisch-thermodynamischem Wege
- 10 Entropie und Dissipation
- 11 Energie und Entropie bei der Umwandlung von Wärme in Arbeit
(vereinfachtes Beispiel)
- 12 Massenstrom-, Leistungs- und Entropiestrom-Bilanz für offene Systeme
- 13 Umwandlung von Wärme in Arbeit im stationären Prozess
- 14 Bilanzierung für adiabate Kompression und Expansion von Luft
- 15 Irreversible Erstarrung einer unterkühlten Flüssigkeit am Beispiel von Wasser
- 16 Bilanzierung einer chemischen Reaktion am Beispiel der Ammoniaksynthese, reversible und irreversible Reaktionsdurchführung
- 17 Dissipation und Assimilation und die Entropie
- 18 Irreversibler Mischungsvorgang mit Erhöhung der Unordnung im System
- 19 Zusammenhang der Entropie mit der statistischen Verteilung
- 20 Thermodynamisch-statistische Berechnung der Mischungsentropie
- 21 Berechnung von Idealgas-Mischungsentropien auf thermodynamisch-statistischem Wege

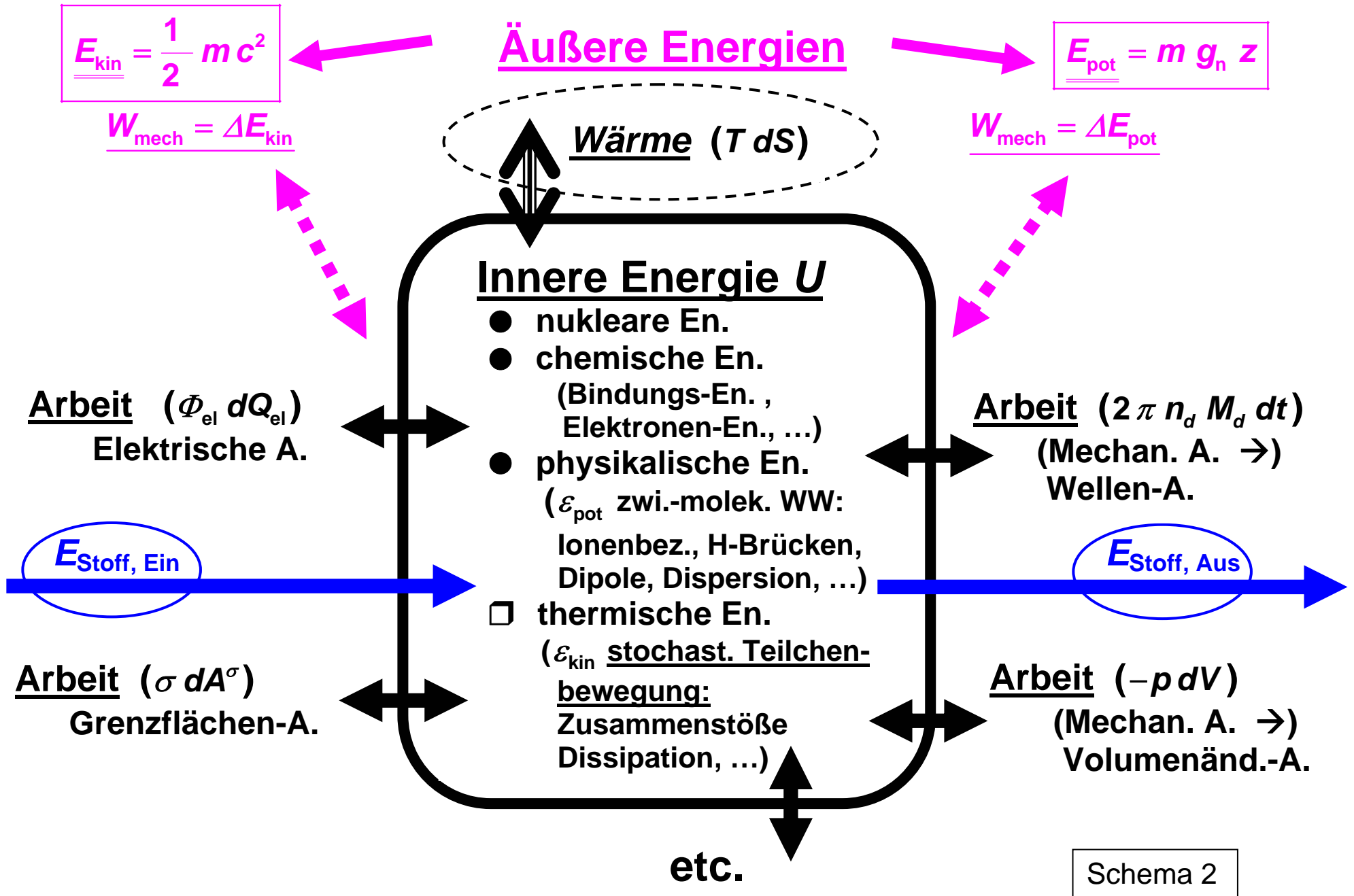
Zusammenstellung der Schemata

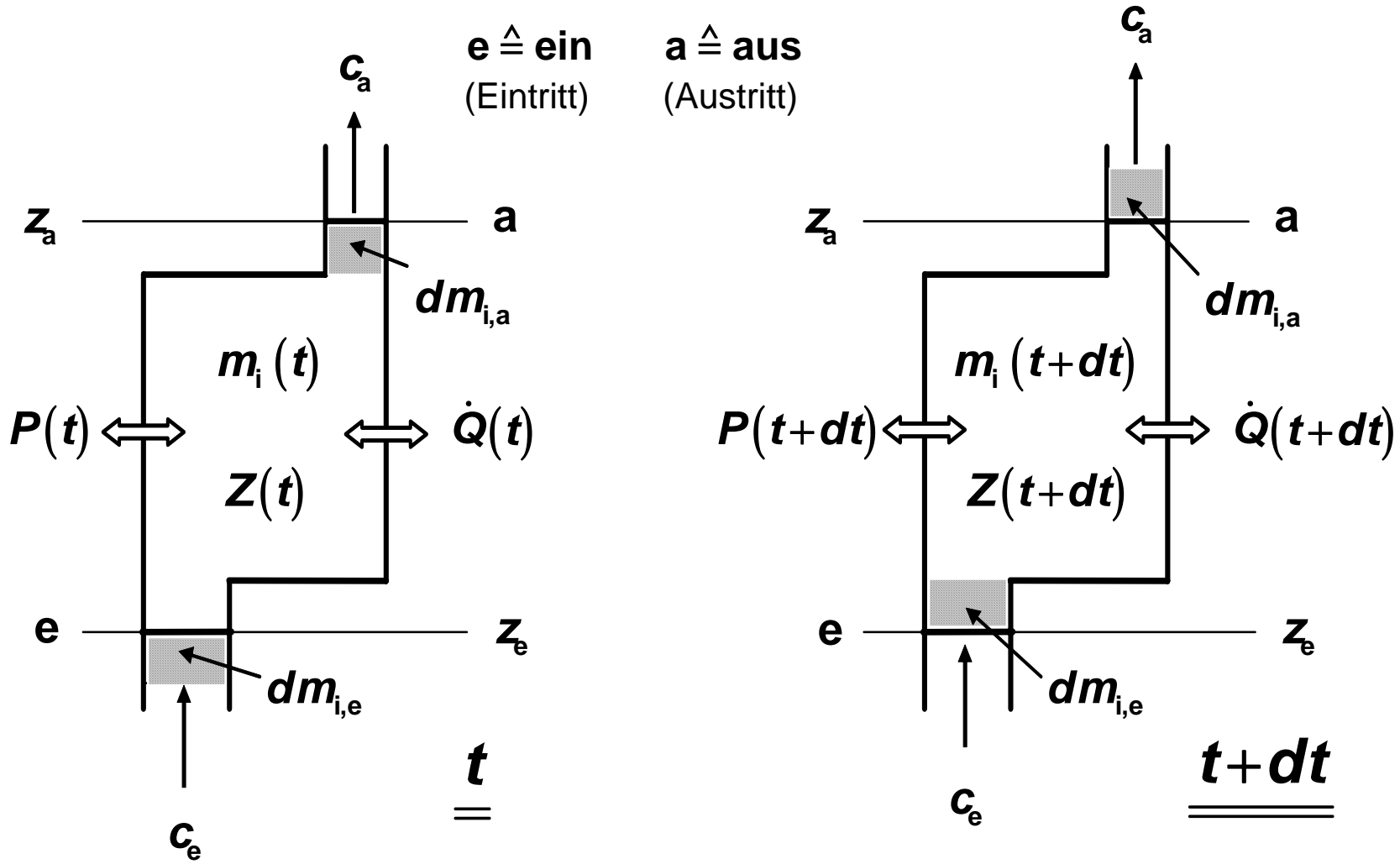
UMWANDLUNG VON ENERGIE



—————> vollständige Umwandlung (im Grenzfall) —————> auch im Realfall
> partielle Umwandlung (auch im Grenzfall)

Schema 1





$z_0 = 0$

$i = 1, \dots, K$

$K = 1$: Reinstoff
 $K > 1$: Gemisch

Schema 3

Bilanzbildung für einen Kontrollraum KR

MASSEN-/MASSENSTROM- UND ENERGIE-/LEISTUNGS-BILANZ

$$\frac{dm_{KR}}{dt} = \dot{m}_{\text{ein}}(t) + \dot{m}_{\text{aus}}(t)$$

$$\frac{dE_{KR}}{dt} = \dot{Q}(t) + P(t) + \left(h_{\text{ein}} + \frac{c_{\text{ein}}^2}{2} + g_n z_{\text{ein}} \right) \dot{m}_{\text{ein}}(t) + \left(h_{\text{aus}} + \frac{c_{\text{aus}}^2}{2} + g_n z_{\text{aus}} \right) \dot{m}_{\text{aus}}(t)$$

(Lösungsprinzip: gemittelte Zeitintervalle)

● Stationär durchströmtes System

$$\frac{dm_{KR}}{dt} = \dot{m}_{\text{ein}} + \dot{m}_{\text{aus}} = \underline{\underline{0}} \quad \longrightarrow \quad \underline{\underline{\dot{m}_{\text{ein}} = -\dot{m}_{\text{aus}} = \dot{m}}}$$

$$\frac{dE_{KR}}{dt} = \dot{Q} + P + \left(h_{\text{ein}} + \frac{c_{\text{ein}}^2}{2} + g_n z_{\text{ein}} \right) \dot{m} - \left(h_{\text{aus}} + \frac{c_{\text{aus}}^2}{2} + g_n z_{\text{aus}} \right) \dot{m} = \underline{\underline{0}}$$

☞ $\dot{Q}_{12} + P_{12} = \left[h_2 - h_1 + \frac{c_2^2 - c_1^2}{2} + g_n (z_2 - z_1) \right] \dot{m} = \overset{\text{"Totalenthalpie"}}{(h_2^+ - h_1^+) \dot{m}}$

(Eintritt)
ein → 1
aus → 2
(Austritt)

massenstrombezogen →

$$q_{12} + w_{t,12} = h_2 - h_1 + \frac{c_2^2 - c_1^2}{2} + g_n (z_2 - z_1) = h_2^+ - h_1^+$$

Schema 4

ERSTER HAUPTSATZ DER THERMODYNAMIK IN GESCHLOSSENEN UND OFFENEN SYSTEMEN

$$H = U + pV \quad \rightarrow \quad dH = dU + p dV + V dp \quad \quad dE_{\text{ext}} = m c dc + m g_n dz$$

Geschlossene Systeme

Offene Systeme

$$dU + dE_{\text{ext}} = dQ + dW$$

$$dU + dE_{\text{ext}} = dQ + \overbrace{dW_{\text{Vol}} + dW_{\text{chem}} + \dots + dW_{\text{D}}}$$

$$dU + dE_{\text{ext}} = dQ - \underline{p dV} + dW_{\text{chem}} + \dots + dW_{\text{D}}$$

$$dH + dE_{\text{ext}} = dQ + dW_{\text{t}}$$

$$dH + dE_{\text{ext}} = dQ + \overbrace{dW_{\text{Dru}} + dW_{\text{chem}} + \dots + dW_{\text{D}}}$$

$$dH + dE_{\text{ext}} = dQ + \underline{V dp} + dW_{\text{chem}} + \dots + dW_{\text{D}}$$

(Energie-)technisch wichtiger Spezialfall:

nur Volumenarbeit (neben Einschub- und Ausschubarbeit):

$$dU = dQ + dW_{\text{Vol}} + dW_{\text{D}}$$

$$= dQ - p dV + dW_{\text{D}}$$

$$dH = dQ + dW_{\text{Dru}} + dW_{\text{D}}$$

$$= dQ + V dp + dW_{\text{D}}$$

FORMEN DER ARBEIT UND POTENTIALE

● Geschlossene Systeme

(nur Volumenänderungsarbeit)

$$dU = dQ + dW$$

$$dU = dQ + \overbrace{dW_{\text{Vol}} + dW_{\text{D}}}$$

$$dU = dQ + \underbrace{(-p)}_{\text{Potential}} \underbrace{dV}_{\text{Verschiebungsgröße}} + dW_{\text{D}}$$

Potential

Intensitätsgröße

Verschiebungsgröße

Kapazitätsgröße

Prozess:

→ Unterschiede/Gradienten erforderlich

→ Gradientenausgleich → Gleichgewicht

hier:

spatisches Potential
(räumliches)

Volumenänderung

→ **mechanisches Gleichgew.**

Verallgemeinerung

$$dU = dQ + dW$$

$$dU = dQ + \overbrace{dW_{\text{Vol}} + dW_{\text{chem}} + dW_{\text{el,rev}} + \dots + dW_{\text{D}}}$$

$$dU = dQ + \underbrace{(-p) dV}_{\text{spatisches Potential} \times \text{Volumenänderung}} + \underbrace{\sum_k \bar{\mu}_k dn_k}_{\text{"chemisches" Potential} \times \text{Stoffmengenänderung}} + \underbrace{\Phi_{\text{el}} dQ_{\text{el}}}_{\text{elektrisches Potential} \times \text{Ladungsverschiebung}} + \dots + \underline{dW_{\text{D}}}$$

“Arbeitskoordinaten“



$$\Rightarrow dQ + \underbrace{\sum_m y_m dX_m}_{\text{Arbeitskoordinaten}} + \underline{dW_{\text{D}}}$$

spatisches Potential \times Volumenänderung

"chemisches" Potential \times Stoffmengenänderung

elektrisches Potential \times Ladungsverschiebung

auch:

$$dW_{\text{chem}} = \sum_k \mu_k dm_k$$

● Offene Systeme

$$dH = dQ + \underline{V dp} + \sum_k \bar{\mu}_k dn_k + \Phi_{\text{el}} dQ_{\text{el}} + \dots + \underline{dW_{\text{D}}}$$

$$dH = dQ + \underbrace{dW_{\text{Dru}} + dW_{\text{chem}} + dW_{\text{el,rev}} + \dots + dW_{\text{D}}}$$

$$dH = dQ + dW_t$$

Schema 6.2

POTENTIALE UND VERSCHIEBUNGSGRÖSSEN

| | | | | |
|------|---|-----|---|------|
| dE | = | y | × | dX |
|------|---|-----|---|------|

| | | | | |
|----------------------------|---|---|---|--|
| <u>Energie</u> (Arbeit) | = | <u>Potential</u> (Intensitätsfaktor) | × | <u>Verschiebungsgröße</u> (Extensitätsfaktor) |
|----------------------------|---|---|---|--|

| | | | | | |
|----------------------|--|--------------|---------------------|-----------------|-----------|
| Mechanische | | Kraft | F | Länge | dl |
| Kinetische | | Impuls | $m c$ | Geschwindigkeit | dc |
| Gravitations- | | Gravit.-Pot. | $\Phi_{Gr} = g_n z$ | Masse | dm |
| Wellen- (Rotations-) | | Drehmoment | $M_d = 2F (d/2)$ | Drehwinkel | $d\alpha$ |

| | | | | | |
|---------------------------|--|------------------------|-----------------------|---------------------------|---------------|
| <u>Thermische</u> (Wärme) | | <u>Temperatur</u> | T | <u>Entropie</u> | dS |
| <u>Spatische</u> | | <u>(negat.) Druck</u> | $-p$ | <u>Volumen</u> | dV |
| <u>Chemische</u> | | <u>Chem. Potential</u> | $\bar{\mu}_i (\mu_i)$ | <u>Stoffmenge (Masse)</u> | $dn_i (dm_i)$ |

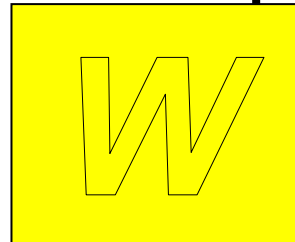
| | | | | | |
|---------------|--|-----------------|---------------|--------------------|----------------|
| Grenzflächen- | | Gr.-fl.-spann. | σ | Grenzfläche | dA^σ |
| Elektrische | | Elektr. Pot. | Φ_{el} | Elektr. Ladung | dQ_{el} |
| Dielektrische | | Elektr. Feldst. | \mathcal{E} | Dielektr. Polaris. | dP_{di} |
| Magnetische | | Magn. Feldst. | \mathcal{H} | Magnetisierung | $d\mathcal{M}$ |
| Strahlungs- | | Frequenz | ν | Lichtstärke | dl_ν |

Reversibilität

*Vollständige gegenseitige
Umwandlung*

$$W_1 \Leftrightarrow W_2$$

→ Erhaltung der hohen
Qualität



Irreversibilität

Energiequalität

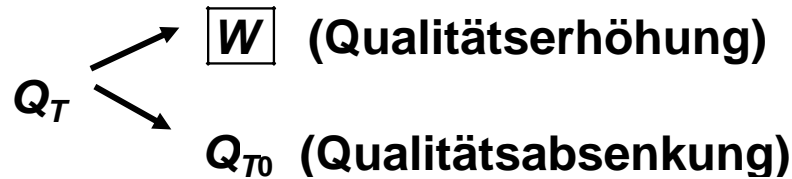
● Dissipation eines Teiles von W
 $\Delta W \Rightarrow U_{\text{therm}} \Rightarrow Q_T$

→ Verlustbehaftete Umwandlung
 $W_1 \Rightarrow W_2$

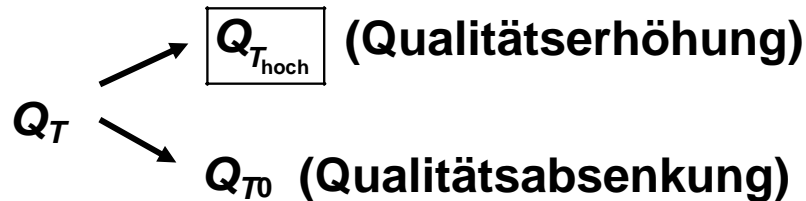
● *Vollständige* Dissipation von W
 $W \Rightarrow U_{\text{therm}} \Rightarrow Q_T$

→ *Vollständige* Umwandlung
 $W \Rightarrow Q_T$

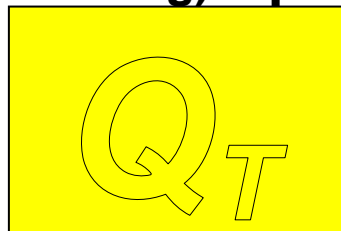
Ausgeglichene Überführung von



bzw.



→ Erhaltung der (eingeschränkten) Qualität



○ Ungleiche Überführung von
 $Q_T \rightarrow W$ bzw. $Q_{T_{\text{hoch}}}$ (Qualitätserhöhung)



(→ Teil ΔE verbleibt dissipiert bei T_0)

○ *Reiner Wärmeübergang*
→ *vollständige* Überführung von



(→ alles verbleibt diss. bei T_0)

UNSYMMETRIE DER PROZESSE

- Möglicher (Gesamt-) Prozess verbunden mit
 - **Degradation der Energie** (Absenkung der Qualität der Energie)
 - **Abbau von Strukturen** (Vermehrung ungeordneter Zustände)
- ⇒ Gedanklicher Grenzfall: → Reversibler Prozess
 - Erhaltung der Energiequalität / der Systemordnung
- Unmöglicher Prozess unter Erhöhung der Qualität der Energie
(Gesamt-) Verstärkung geordneter Zustände

⇒ Aussage gilt für Gesamtprozess

⇒ Konsequenz für Prozessgestaltung:

Erhöhung der Energiequalität / der geordneten Struktur
in einem Teilprozess möglich, wenn durch
→ Überkompensation in anderen Teilprozessen
eine Energiedegradation / Verstärkung der Unordnung
insgesamt realisiert wird

ENTROPIE UND THERMODYNAMISCHE TEMPERATUR

➔ **I. Hauptsatz** (Richtung der Energieumwandlung beliebig)
(GESCHLOSSENES SYSTEM)

$$\underline{dU = dQ + dW} = dQ + \overbrace{dW_D + dW_{rev}}^{dW} = \overbrace{dQ + dW_D}^{dQ_{rev}} + \underbrace{[(-p) dV + \dots]}_{dW_{rev}}$$

weitere
Formen
von Arbeit

Nutzen / Wandelbarkeit: eingeschränkt (von T abhängig) beliebig

➔ Reversibilität und Irreversibilität

$$\frac{dQ + dW_D}{\uparrow \quad \uparrow} \quad [= dQ_{rev}] \quad = \quad \underline{dU - [(-p) dV + \dots]}$$

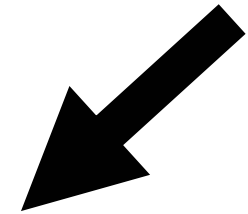
≤ 0 $\boxed{\geq 0}$ ← (Reversibilität ↔ Irreversibilität)

- Probleme:
- **Qualität** der Wärme fehlt noch (T -Einfluss)
 - **keine** Zustandsfunktion (d. h. wegabhängig)

Schema 9.1

➔ Überführung in Zustandsfunktion

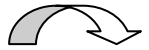
[Mathematik!]



→ Integrierender Nenner: $N = N(U, V) > 0$

↪ $\frac{dU + p dV - \dots}{N} = \frac{dQ}{N} + \frac{dW_D}{N} \Rightarrow \underline{dS_Q + dS_{irr} = dS} \rightarrow \text{Entropie (CLAUSIUS)}$

$N = N(U, V) \Rightarrow \underline{T} \rightarrow \text{thermodynamische Temperatur (PLANCK)}$
 (stoffunabhängig !!!)
 (messbar als empirische Temperatur des Idealgas-Thermometers)



(↓ Ersatzprozess zur Berechnung)

$$\underline{dS = dS_Q + dS_{irr} = \frac{dQ}{T} + \frac{dW_D}{T} \left[= \frac{dQ_{rev}}{T} \right] = \frac{dU - [(-p) dV + \dots]}{T}}$$

$\begin{matrix} \leq \\ \geq \\ \geq \end{matrix} 0 \quad \boxed{\geq 0}$

↓

> 0 irreversibel
 = 0 reversibel



$\frac{dS_Q = dQ/T}{} \longrightarrow \text{Entropie} \textit{transport}$ (“Qualität der Wärme“)

$\frac{dS_{irr} = dW_D/T}{} \longrightarrow \text{Entropie} \textit{produktion}$



Schema 9.2

DISSIPATIONSENERGIE UND ENTROPIE



Prozess mit quasistatischer Zustandsänderung
(einheitliche Eigenschaften im System
→ *nicht* bei extrem schnellen Prozessen), *aber*
dissipative Vorgänge (z. B. Reibung):

$$\textcircled{1} \quad T ds = T ds_q + T ds_{\text{irr}} \\ = dq + dw_D = dq_{\text{rev}}$$

$$\textcircled{2} \quad dw = -p dv + dw_D = dw_{\text{rev}} + dw_D$$

$$dw_D = T ds_{\text{irr}} \geq 0$$

Änderung der inneren Energie

$$du = dq_{\text{rev}} + dw_{\text{rev}} = dq + dw_D - p dv = dq + dw$$

- dw_D : ◆ geht als Arbeit im Originalprozess verloren
◆ erhöht innere Energie
◆ kann durch Kontakt mit der Umgebung
als Wärme freigesetzt werden

→ Begriffe: Dissipationswärme
→ *dissipierte Arbeit* ←
→ Dissipationsenergie ←

Schema 10.1

Endliche Zustandsänderung

$$u_2 - u_1 = \frac{q_{12} + w_{D,12} - \int_1^2 p dv}{\text{mit } w_{D,12} = \int_1^2 T ds_{\text{irr}} \geq 0}$$



| | |
|--|---|
| <u>T,s-Diagramm</u> ("Wärmediagramm") $\int_1^2 T ds = q_{12} + w_{D,12} (= q_{\text{rev},12})$ | (zum Vgl.) <u>p,v-Diagramm</u> ("Arbeitsdiagramm") $-\int_1^2 p dv = w_{\text{Vol},12} (= w_{\text{rev},12})$ |
| Fläche unter der T,s-Kurve ↓ <u>Wärme + dissipierte Arbeit</u> | Fläche unter der p,v-Kurve ↓ <u>reversible Arbeit</u> (analog bei $w_{\text{Dru},12} = w_{\text{t,rev},12}$) |



Adiabater Prozess:

Fläche unter der T,s-Kurve → **nur dissipierte Arbeit !**

Anwendungsbeispiel:

Einfacher elektrischer Leiter ("Widerstand")

$$dw = dw_{\text{el}} = \frac{1}{m_{\text{Leiter}}} R_{\text{el}} I_{\text{el}}^2 dt$$

$$dw_{\text{el}} = du = T ds = T ds_{\text{irr}} = dw_D$$

→ Elektr. Arbeit wird (hier) **vollständig** dissipiert und in innere Energie überführt (→ elektr. Aufheizung!)

Überführung von Wärme auf niedrigere Temperatur und (Nutz-)Arbeit aus Wärme (am vereinfachten Beispiel)

| | | |
|--|-----------------------|--|
| isolierte Kontrollmasse (mit Teilsystemen) | innerhalb des Systems | $Q_1 = Q_2 + W_{12} \quad \rightarrow \quad \text{I. HS}$ $S_{\text{irr},12} = Q_2/T_2 - Q_1/T_1 \quad \underline{\underline{\geq 0}} \quad \rightarrow \quad \text{II. HS}$ |
|--|-----------------------|--|

$Q_1 = \underline{1000 \text{ kJ}}$ bei $T_1 = \underline{600 \text{ K}}$ \rightarrow $S_{Q,1} = Q_1/T_1 = \underline{1,667 \text{ kJ K}^{-1}}$
 $\rightarrow T_2 = \underline{400 \text{ K}}$ $S_{Q,2} = Q_2/T_2$ $W_{D,12} = T_2 S_{\text{irr},12}$

| $\frac{Q_2}{\text{kJ}}$ | $\frac{W_{12}}{\text{kJ}}$ | $\frac{S_{Q,2}}{\text{kJ K}^{-1}}$ | $\frac{S_{\text{irr},12}}{\text{kJ K}^{-1}}$ | $\frac{W_{D,12}}{\text{kJ}}$ | |
|-------------------------|----------------------------|------------------------------------|--|------------------------------|-------------------|
| 1000 | 0 | 2,5 | 0,833 | <u>333,3</u> | (total) irrev. WÜ |
| 800 | 200 | 2,0 | 0,333 | 133,3 | irreversibel |
| 666,7 | <u>333,3</u> | 1,667 | $\Rightarrow 0$ | $\Rightarrow 0$ | <u>reversibel</u> |
| 600 | 400 | 1,5 | -0,167 | -66,7 | unmöglich |
| 400 | 600 | 1,0 | -0,667 | -266,7 | |
| 200 | 800 | 0,5 | -1,167 | -466,7 | |
| 0 | 1000 | 0 | -1,667 | -666,7 | |

MASSENSTROM-, LEISTUNG- UND ENTROPIESTROM-BILANZ

$$\frac{dm_{KR}}{dt} = \dot{m}_{\text{ein}}(t) + \dot{m}_{\text{aus}}(t)$$

$$\frac{dE_{KR}}{dt} = \dot{Q}(t) + P(t) + \left(h_{\text{ein}} + \frac{c_{\text{ein}}^2}{2} + g_n z_{\text{ein}} \right) \dot{m}_{\text{ein}}(t) + \left(h_{\text{aus}} + \frac{c_{\text{aus}}^2}{2} + g_n z_{\text{aus}} \right) \dot{m}_{\text{aus}}(t)$$

$$\frac{dS_{KR}}{dt} = \frac{\dot{Q}}{T}(t) + s_{\text{ein}} \dot{m}_{\text{ein}}(t) + s_{\text{aus}} \dot{m}_{\text{aus}}(t) + \dot{S}_{\text{irr}}(t)$$

(Lösungsprinzip: gemittelte Zeitintervalle)

● Stationär durchströmtes System

$$\frac{dm_{KR}}{dt} = \dot{m}_{\text{ein}} + \dot{m}_{\text{aus}} = 0 \quad \left(\rightarrow \underline{\dot{m}_{\text{ein}} = -\dot{m}_{\text{aus}} = \dot{m}} \right) \quad \frac{dE_{KR}}{dt} = 0 \quad \frac{dS_{KR}}{dt} = 0 \quad T_m = \frac{T_2 - T_1}{\ln(T_2/T_1)}$$



massenstrombezogen (Eintritt: ein → 1, Austritt: aus → 2)

[$c_p \neq \text{Fu}(T)$]

| | | |
|--------------------------|--|---|
| I. HS | $\underline{q_{12} + w_{t,12}} = \underline{h_2 - h_1} + \frac{c_2^2 - c_1^2}{2} + g_n (z_2 - z_1) = h_2^+ - h_1^+$ | + |
| II. HS | $\underline{q_{12} + T_{m,12} s_{\text{irr},12}} = T_{m,12} (s_2 - s_1)$ | - |
| Kombi- nation | $\underline{w_{t,12} - T_{m,12} s_{\text{irr},12}} = \underline{h_2 - h_1} + \frac{c_2^2 - c_1^2}{2} + g_n (z_2 - z_1) - T_{m,12} (s_2 - s_1)$ | = |

Schema 12.1

BILANZBEZIEHUNGEN FÜR STATIONÄRE PROZESSE

Prozessgrößen
(prozessbedingt variabel)

Zustandsgrößen
(systembedingt fixiert)

Beginn (beg, b) 1
Ende (end, e) 2

- $\underline{\underline{\dot{Q}_{12} + P_{12}}} = \underline{\underline{\dot{H}_2 - \dot{H}_1}}$
- $\underline{\underline{\dot{Q}_{12} + T_{m,12} \dot{S}_{irr,12}}} = \underline{\underline{T_{m,12} [\dot{S}_2 - \dot{S}_1]}}$
- $\underline{\underline{P_{12} - T_{m,12} \dot{S}_{irr,12}}} = \underline{\underline{[\dot{H}_2 - \dot{H}_1] - T_{m,12} [\dot{S}_2 - \dot{S}_1]}}$

T_m thermodynamische
Mitteltemperatur

Zuordnung der Ergebnisse

Reversibler Prozess
(min./max. Arbeit)

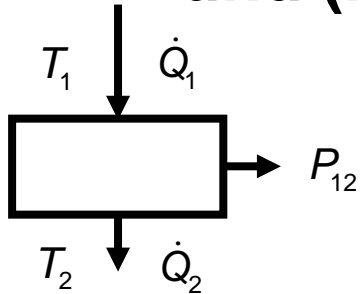
Prozess mit
Arbeitsleistung/-aufwand

Irreversibler Prozess
ohne Arbeitsleistung

| | | |
|---|---|--|
| $\dot{Q}_{12} + P_{12} = \dot{H}_2 - \dot{H}_1$ | $\dot{Q}_{12} + P_{12} = \dot{H}_{\text{end}} - \dot{H}_{\text{beg}}$ | $\underline{\underline{\dot{Q}_{12}}} = \dot{H}_{\text{end}} - \dot{H}_{\text{beg}}$ |
| $\underline{\underline{\dot{Q}_{12}}} = T_{m,12} [\dot{S}_2 - \dot{S}_1]$ | $\dot{Q}_{12} + T_{m,12} \dot{S}_{irr,12} = T_{m,12} [\dot{S}_2 - \dot{S}_1]$ | $\dot{Q}_{12} + T_{m,12} \dot{S}_{irr,12} = T_{m,12} [\dot{S}_2 - \dot{S}_1]$ |
| $\underline{\underline{P_{12}}} = [\dot{H}_2 - \dot{H}_1]$ | $P_{12} - T_{m,12} \dot{S}_{irr,12} = [\dot{H}_2 - \dot{H}_1]$ | $\underline{\underline{-T_{m,12} \dot{S}_{irr,12}}} = [\dot{H}_2 - \dot{H}_1]$ |
| $-T_{m,12} [\dot{S}_2 - \dot{S}_1]$ | $-T_{m,12} [\dot{S}_2 - \dot{S}_1]$ | $-T_{m,12} [\dot{S}_2 - \dot{S}_1]$ |

Schema 12.2

Überführung von Wärme von T_1 nach T_2 ($< T_1$) und (Nutz-) Arbeit aus Wärme im stationären Prozess



Zufuhr: $\underline{\underline{\dot{Q}_1 = 1000 \text{ kJ s}^{-1}}}$ bei $\underline{\underline{T_1 = 600 \text{ K}}}$

Abfuhr: $\underline{\underline{\dot{Q}_2}}$ bei $\underline{\underline{T_2 = 400 \text{ K}}}$ und $\underline{\underline{P_{12}}}$

I. Hauptsatz:

$$\dot{Q}_1 + P_{12} + \dot{Q}_2 = 0$$

$$\dot{Q}_2 = -(\dot{Q}_1 + P_{12})$$

II. Hauptsatz:

$$\frac{\dot{Q}_1}{T_1} + \frac{\dot{Q}_2}{T_2} + \dot{S}_{\text{irr},12} = 0$$

stationär

$$\underline{\underline{\dot{S}_{\text{irr},12} = -\left(\frac{\dot{Q}_1}{T_1} + \frac{\dot{Q}_2}{T_2}\right) \geq 0}}$$

$$\underline{1000 \text{ kJ}} = \dot{Q}_1$$

$$\dot{S}_{\dot{Q},1} = \dot{Q}_1/T_1 = \underline{1,667 \text{ kJ K}^{-1} \text{ s}^{-1}}$$

$$\dot{S}_{\dot{Q},2} = \dot{Q}_2/T_2$$

| $\dot{Q}_2 / (\text{kJ s}^{-1})$ | $P_{12} / (\text{kJ s}^{-1})$ | $\dot{S}_{\dot{Q},2} / (\text{kJ K}^{-1} \text{ s}^{-1})$ | $\dot{S}_{\text{irr},12} / (\text{kJ K}^{-1} \text{ s}^{-1})$ | |
|----------------------------------|-------------------------------|---|---|---------------------|
| -1000 | 0 | -2,5 | 0,833 | irreversibel |
| -800 | -200 | -2,0 | 0,333 | irreversibel |
| ➔ -666,8 | -333,2 | -1,667 | ➔ 0 | ➔ <u>reversibel</u> |
| -600 | -400 | -1,5 | -0,167 | unmöglich |
| 0 | -1000 | 0 | -1,667 | |

ADIABATE KOMPRESSION / EXPANSION VON LUFT ($\kappa = 1,36$)

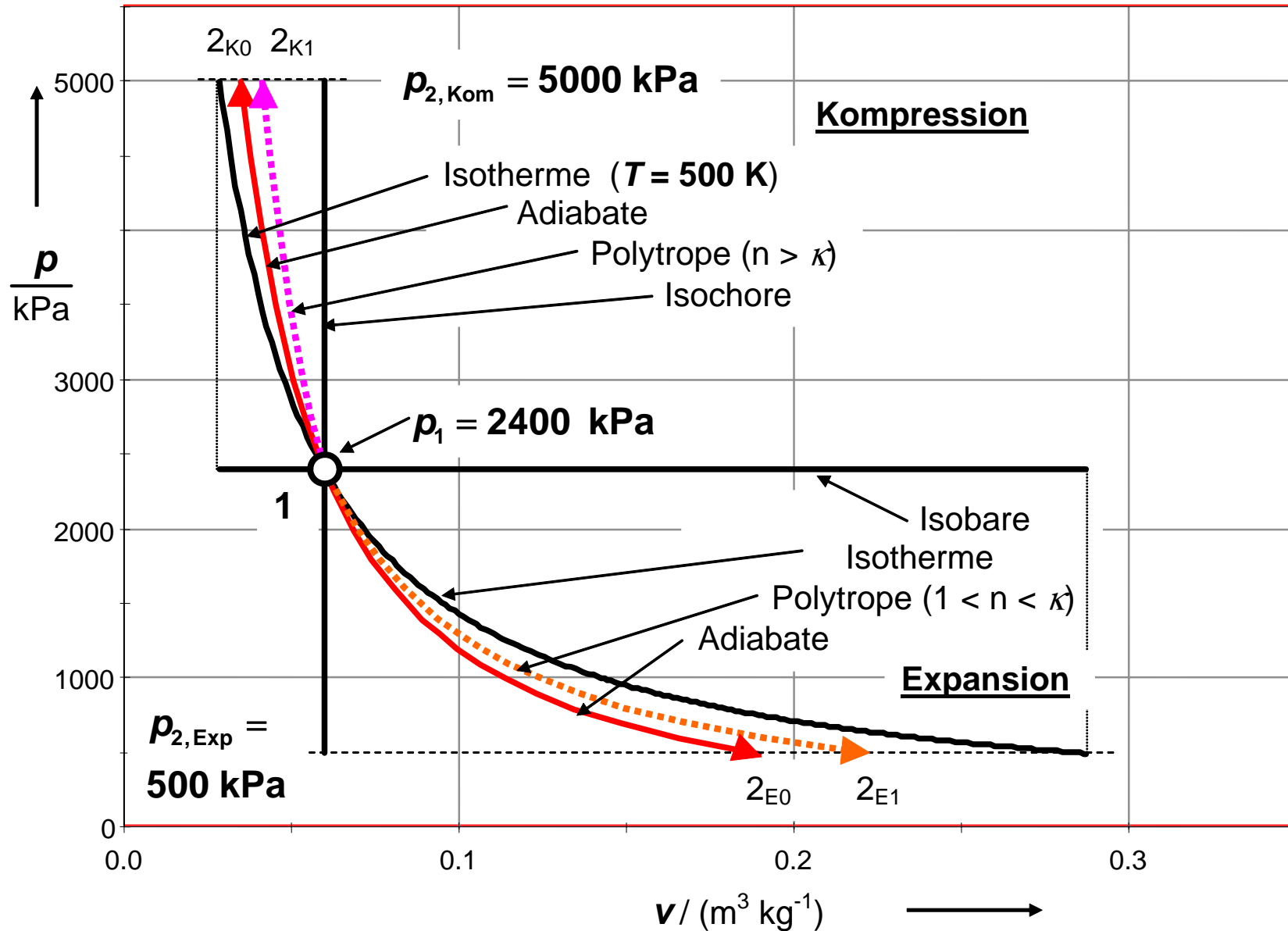
$[h^{iG} = s^{iG} = 0 \text{ bei } T_{\text{ref}} = 298,15 \text{ K}; p_{\text{ref}} = p_{\text{ND}}]$

Angaben im "Ing.-SI": $\{z\} = z / (\text{kJ kg}^{-1})$

| Größe | Zust. 2 _{K1} (irrev.) | Zust. 2 _{K0} (rev.) | Zust. 1 | Zust. 2 _{E0} (rev.) | Zust. 2 _{E1} (irrev.) |
|---|-----------------------------------|---------------------------------|----------|---------------------------------|---|
| p / kPa | 5000 | 5000 | 2400 | 500 | 500 |
| T / K | 721,7 | 607,2 | 500,0 | 330,1 | 385,0 |
| $v / (\text{m}^3 \text{kg}^{-1})$ | 0,04144 | 0,03487 | 0,05981 | 0,18955 | 0,22107 |
| $h / (\text{kJ kg}^{-1})$ | 459,38 | 335,22 | 218,93 | 34,65 | 94,17 |
| $s / (\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1})$ | -0,16058 | -0,34789 | -0,34789 | -0,34789 | -0,18110 |
| Polytr.-Exp. n | 2,0 | 1,36 (= κ) | --- | 1,36 (= κ) | 1,2 |
| $\underbrace{\{(q_{12}) + w_{t,12}\}}_{=0 \rightarrow}$ | 240,45 | 116,29 | --- | -184,28 | -124,76 (= $h_2 - h_1$) |
| | (124,16) | | | (59,52) | |
| $\{(q_{12}) + T_{m,12} s_{\text{irr},12}\}$ | 113,15 | 0 | --- | 0 | 73,39 |
| $\{(w_{t,12} - T_{m,12} s_{\text{irr},12})\}$ | 127,30 (!) | 116,29 | --- | -184,28 | -198,15 (!) (= $w_{\text{Dru},12}$) |
| | (11,01) | | | (-13,87) | |

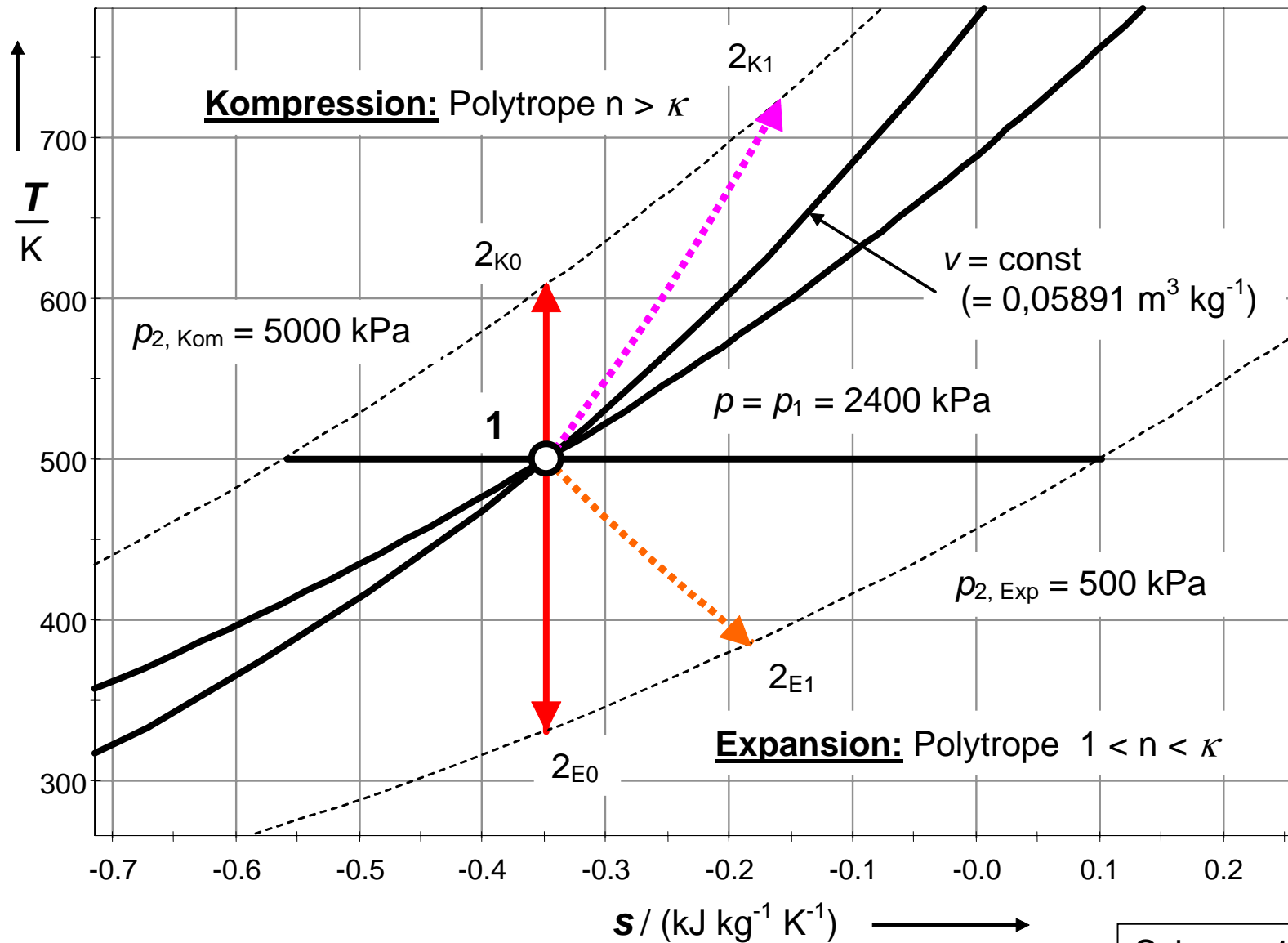
Schema 14.1

Arbeitsdiagramm von Luft (IdG; $\kappa = 1,36$)



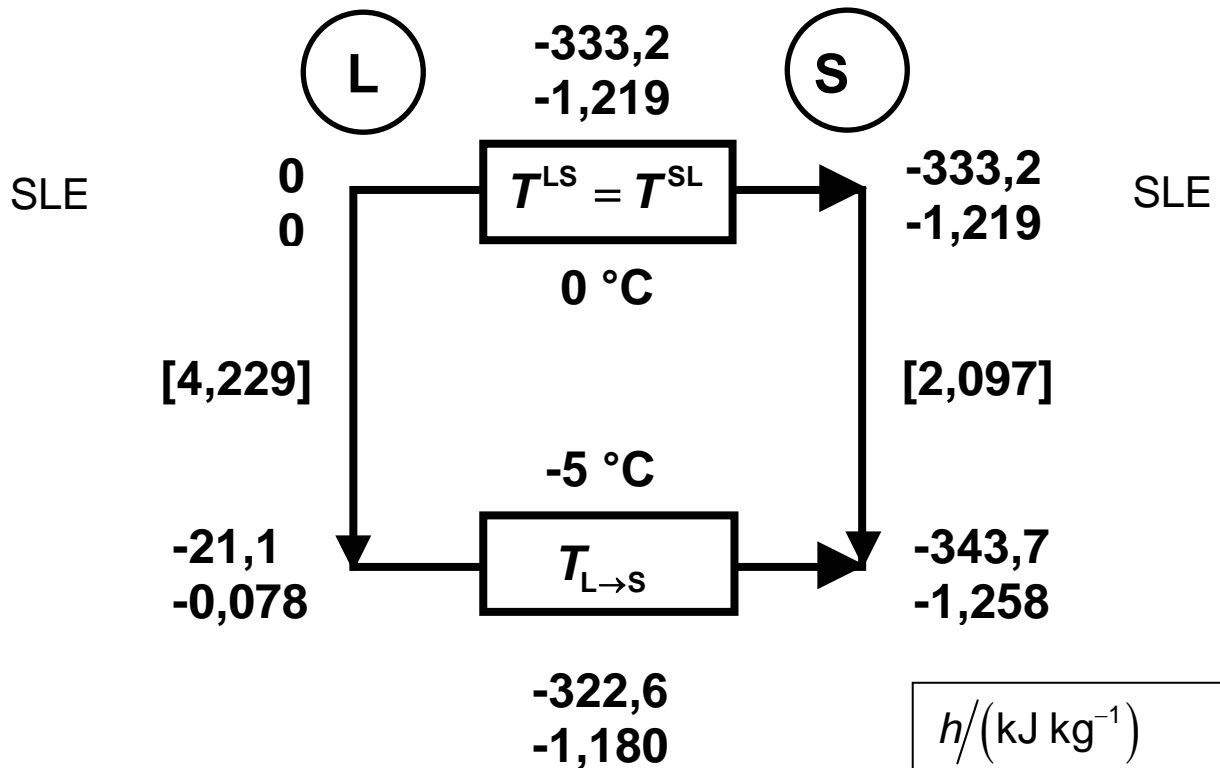
Schema 14.2

Wärmediagramm von Luft (IdG; $\kappa = 1,36$)



Schema 14.3

ERSTARREN EINER UNTERKÜHLTEN SCHMELZE (Daten für Wasser → Eis)



Bilanz

$$w_{t,12} = 0; \quad q_{12} = h_2 - h_1 = \Delta^{LS} h$$

L → S:
1 2

$$q_{12} + T_{12} s_{irr,12} = T_{12} (s_2 - s_1)$$

$$s_{irr,12} = (s_2 - s_1) - \frac{q_{12}}{T_{12}}$$

$$\left[\begin{array}{l} h / (\text{kJ kg}^{-1}) \\ s / (\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}) \\ c_p / (\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}) \\ \neq Fu(T) \end{array} \right]$$

Gleichgewicht:

(reversibel)

$$\frac{s_{irr,12}}{\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}} = -1,219 - \frac{-333,2}{273,2} = \underline{\underline{0}}$$

Unterkühlung:

(irreversibel)

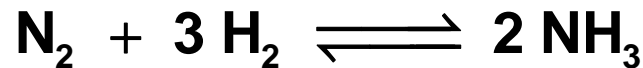
$$\frac{s_{irr,12}}{\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}} = -1,180 - \frac{-322,6}{268,2} = \underline{\underline{0,023}}$$

> 0

Schema 15

ANWENDUNG: Ammoniak-Synthese ($T = 823,2 \text{ K}$; $p = 30 \text{ MPa}$)

(im stationär durchströmten Reaktor)



$$(K_{x\varphi} = 0,5104)$$

| | | | |
|----------|----|----|----|
| $i:$ | 1 | 2 | 3 |
| $\nu_i:$ | -1 | -3 | +2 |

| | | | | |
|--|---------------|---------------|---------------|--|
| $\dot{n}_{i(0)}/(\text{kmol s}^{-1}):$ | <u>1,5000</u> | <u>3,1000</u> | <u>0,1149</u> | $\dot{n}_{(0)} = 4,7149 \text{ kmol s}^{-1}$ |
|--|---------------|---------------|---------------|--|

| | | | |
|-------------|--------------------|--------------------|---------------------|
| $x_{i(0)}:$ | 0,318 ₁ | 0,657 ₅ | 0,0243 ₇ |
|-------------|--------------------|--------------------|---------------------|

| | | | | |
|-------------------------------|-------|-------|-------|---|
| $\varphi_{i(0)}^*$ (SRK-Gl.): | 1,122 | 1,080 | 1,084 | <u>$\xi = \xi_{\text{Gl}} = 0,2943, \text{ kmol s}^{-1}$</u> |
|-------------------------------|-------|-------|-------|---|

| | | | | |
|-----------------------------------|--------|--------|--------|--|
| $\dot{n}_i/(\text{kmol s}^{-1}):$ | 1,2057 | 2,2171 | 0,7035 | $\dot{n} = 4,1263 \text{ kmol s}^{-1}$ |
|-----------------------------------|--------|--------|--------|--|

| | | | |
|--------|--------------------|--------------------|--------------------|
| $x_i:$ | 0,292 ₂ | 0,537 ₃ | 0,170 ₅ |
|--------|--------------------|--------------------|--------------------|

| | | | |
|--------------------------|-------|-------|-------|
| φ_i^* (SRK-Gl.): | 1,125 | 1,082 | 1,065 |
|--------------------------|-------|-------|-------|

| | | | |
|---|--------|--------|---------|
| $\bar{h}_{oi}^{\text{IG}}/(\text{kJ kmol}^{-1}):$ | 15 777 | 15 384 | -22 877 |
|---|--------|--------|---------|

| | | | |
|---|---------|---------|---------|
| $\bar{T}s_{oi}^{\text{IG}}/(\text{kJ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}):$ | -13 999 | -14 493 | -84 882 |
|---|---------|---------|---------|

| $\frac{\dot{Z}_{(0)}}{\text{kJ s}^{-1}}$ | $\frac{\dot{Z}}{\text{kJ s}^{-1}}$ | $\frac{\dot{Z} - \dot{Z}_{(0)}}{\text{kJ s}^{-1}}$ |
|--|------------------------------------|--|
| 71 160 | 38 575 | <u>-32 585 (H)</u> |
| -52 559 | -81 562 | <u>-29 003 (T S)</u> |

(Datenbe- und -umrechnung mit den Programmen ZUST und KOMPLEX (mit Fugaz.-Koeff. φ_i^*);

Gleichgewichtsberechnung: über Gleichgewichtskonstante mittels NEWTON-Näherung

Normierung: Standardbildungsgrößen $\Delta^B \bar{z}_{oi}^\circ$ bei 298,15 K und p_{ND} ; entn. aus Datenbank MDB)

Thermodynamische Funktionen für Bilanz

NH₃-Synthese bei $T = 823,2 \text{ K}$; $p = 30000 \text{ kPa}$

(alle Größen im "Ing.-SI")

| <u>Funktion</u> | <u>E-RSt.</u> | <u>E-Gem.</u> | <u>A-Gem.</u> | <u>A-RSt.</u> | <u>$\dot{Z} - \dot{Z}_{(0)}$</u> | <u>$\Delta^R \bar{z}^{o,ig}$</u> |
|-----------------|---------------|----------------|----------------|---------------|---|---|
| \dot{H} | 70985 | <u>71160</u> | <u>38575</u> | 37578 | -32585 | -107683 |
| \dot{S} | -92,630 | <u>-63,847</u> | <u>-99,080</u> | -134,090 | -35,233 | -136,403 |

RSt Reinstoffe; Gem. Gemisch: E Eintritt; A Austritt; (0) vor Reaktion

Energie- und Entropiebilanz der Ammoniaksynthese (823,2 K; 30 MPa)



Änderung der Stoffmengenströme

$$\dot{n}_{i(0)} = \dot{n}_{i,\text{vor}} \rightarrow \dot{n}_i = \dot{n}_{i,\text{nach}}$$

$$\bullet \quad \underline{\underline{\dot{Q} + P}} = \underline{\underline{\dot{H} - \dot{H}_{(0)}}} = \sum_k \dot{n}_k \bar{h}_k - \sum_k \dot{n}_{k(0)} \bar{h}_{k(0)} = \boxed{-32585 \text{ kJ s}^{-1}}$$

$$= (38575 - 71160) \text{ kJ s}^{-1}$$

$$\bullet \quad \underline{\underline{\dot{Q} + T \dot{S}_{\text{irr}}}} = \underline{\underline{T [\dot{S} - \dot{S}_{(0)}]}} = T \left[\sum_k \dot{n}_k \bar{s}_k - \sum_k \dot{n}_{k(0)} \bar{s}_{k(0)} \right] = \boxed{-29003 \text{ kJ s}^{-1}}$$

$$= 823,2 [-99,080 - (-63,847)] \text{ kJ s}^{-1}$$

$$\circ \quad \underline{\underline{P - T \dot{S}_{\text{irr}}}} = \underline{\underline{\dot{H} - \dot{H}_{(0)} - T [\dot{S} - \dot{S}_{(0)}]}} = \boxed{-3582 \text{ kJ s}^{-1}}$$

$$= [-32585 - (-29003)] \text{ kJ s}^{-1}$$

Schema 16.2

Zuordnung der Ergebnisse

Reversible chem. Reaktion
(gedachter Grenzfall)

$$\frac{T \dot{S}_{\text{irr}} = 0}{P = -3582 \text{ kJ s}^{-1}}$$

$$\dot{Q} = -29003 \text{ kJ s}^{-1}$$



Klassische irreversible
chemische Reaktion

$$\frac{P = 0}{T \dot{S}_{\text{irr}} = 3582 \text{ kJ s}^{-1}}$$

$$\dot{Q} = -32585 \text{ kJ s}^{-1}$$

- Beispiele für Reaktion mit
Arbeitsleistung:**
- Rkt.-Durchführung in einer **Brennstoffzelle**
("Maschinenchemie")
 - biolog. Rkt., z. B. **Dissimilation**

**Übliche Durchführung
chemischer Reaktionen**
("Behälterchemie")



Analog bei nichtisothermer Reaktionsführung, aber

$$\rightarrow T_m \Leftarrow T$$

$$\left[T_m = \frac{\dot{H} - \dot{H}_{(0)}}{\dot{S} - \dot{S}_{(0)}} \approx \frac{T - T_{(0)}}{\ln(T/T_{(0)})} \right]$$

DISSIMILATION \Leftrightarrow ASSIMILATION

◆ *Freiwillig* ablaufende Reaktion



$$\Delta^R \bar{h}^\ominus = -467113 \text{ kJ kmol}^{-1}$$

$$\Delta^R \bar{s}^\ominus = +42,451 \text{ kJ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

➤ *Freisetzen* von chemischer Energie:

1. Verbrennung: Wärme [schneller Prozess]
2. Stoffwechsel der Tiere, Menschen: (Muskel-) *Arbeit* ($\leq 20\%$) und Wärme
(DISSIMILATION; z. B. Fettsäurezyklus) [mehrstufiger, langsamer Prozess]

◆ Umkehrung \rightarrow *Erzwungene* Reaktion



$$\Delta^R \bar{h}^\ominus = +467113 \text{ kJ kmol}^{-1}$$

$$\Delta^R \bar{s}^\ominus = -42,451 \text{ kJ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad !$$

➤ *Zufuhr* von Energie, *Speicherung* als "chemische Energie":

1. ----- -----
2. Stoffwechsel der Pflanze: Sonnenlicht (Lichtquanten \rightarrow Mechanismus)
(ASSIMILATION; *Photosynthese*) [mehrstufiger, sehr langsamer Prozess
in den Pflanzenzellen]

Erforderlich:

- Überschuss an H₂O (≈ 600 fach): Temperierung des Blattes (Verdampf.-Kühlung)
- Überschuss an Luft (≥ 3 fach): Entropieproduktion durch Mischg. mit Wa.-D.

BILANZ FÜR DIE ASSIMILATION

Festgestellte Bildung von Glucose ("Pflanzenwachstum"): (ca.) 20 g pro Tag und pro Quadratmeter Blattfläche

→ Reaktionsfortschritt (bezogen auf Rkt.-Gl.): $\dot{\xi} = \xi / (t A_{\text{Blatt}}) = 6,6608 \cdot 10^{-4} \text{ kmol d}^{-1} \text{ m}^{-2}$

Anfangswert-Bilanz (bezogen auf angegebenen Rkt.-Fortschritt)

X Überschuss an Wasser (L)

Y Überschuss an Luft (iG)

Luft $x_{\text{CO}_2(0)}^{\text{iG}} = 0,0003$

$$A = x_{\text{O}_2(0)}^{\text{iG}} / x_{\text{CO}_2(0)}^{\text{iG}} = 700,0$$

$$\{\dot{n}_{\text{CO}_2(0)}^{\text{iG}}\} = Y \{\dot{\xi}\}$$

$$x_{\text{O}_2(0)}^{\text{iG}} = 0,2100$$

$$B = x_{\text{N}_2(0)}^{\text{iG}} / x_{\text{CO}_2(0)}^{\text{iG}} = 2632,3$$

$$\{\dot{n}_{\text{O}_2(0)}^{\text{iG}}\} = A Y \{\dot{\xi}\}$$

$$x_{\text{N}_2(0)}^{\text{iG}} = 0,7897$$

$$\{\dot{n}_{\text{N}_2(0)}^{\text{iG}}\} = B Y \{\dot{\xi}\}$$

$$\begin{aligned} \{Z\}_{\text{Ing.-SI}} \\ \{t\} = d \end{aligned}$$

Wasser

$$x_{\text{H}_2\text{O}(0)}^{\text{L}} = 1$$

$$\{\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}(0)}^{\text{L}}\} = X \{\dot{\xi}\}$$

$$[\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{L}} \rightarrow \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{iG}} !]$$

Glucose

$$x_{\text{Glu}(0)}^{\text{S}} = 1$$

$$\{\dot{n}_{\text{Glu}(0)}^{\text{S}}\} = 0$$

Ergebnisvarianten für Bilanz (berechnet mit Programm KOMPLEX)

- X = 1; Y = 1 (kein Wasserüberschuss, kein Luftüberschuss, direkte Reaktion)

$$\{\dot{Q} + P\} = \{\dot{H} - \dot{H}_{(0)}\} = 311,1$$

$$\{\dot{Q}\} = \{T(\dot{S} - \dot{S}_{(0)})\} = -20,9$$

$$\{P\} = (332,0) ?$$

Reaktion spontan *nicht* möglich:

$$(\text{rev}) \leftarrow \frac{P}{\dot{S}_{\text{irr}}} > 0$$

$$\dot{S}_{\text{irr}} < 0 \rightarrow (\text{irr})$$

$$\{\dot{Q}\} = \{\dot{H} - \dot{H}_{(0)}\} = 311,1$$

$$\{\dot{Q} + T \dot{S}_{\text{irr}}\} = \{T(\dot{S} - \dot{S}_{(0)})\} = -20,9$$

$$\{T \dot{S}_{\text{irr}}\} = (-332,0) ?$$

- X = 581,9 (= $X_{\text{für } 25^\circ\text{C}}$); Y = 100 (> $Y_{\text{Grenze}} = 2,809$) (mit der Vermischung kombinierte Reaktion)

$$\{\dot{Q} + P\} = \{\dot{H} - \dot{H}_{(0)}\} = 17344$$

$$\{\dot{Q}\} = \{T(\dot{S} - \dot{S}_{(0)})\} = 20747$$

$$\{P\} = \underline{\underline{-3403}}$$

Reaktion spontan möglich:

$$(\text{rev}) \leftarrow \frac{P}{\dot{S}_{\text{irr}}} < 0$$

$$\dot{S}_{\text{irr}} > 0 \rightarrow (\text{irr})$$

$$\{\dot{Q}\} = \{\dot{H} - \dot{H}_{(0)}\} = 17344$$

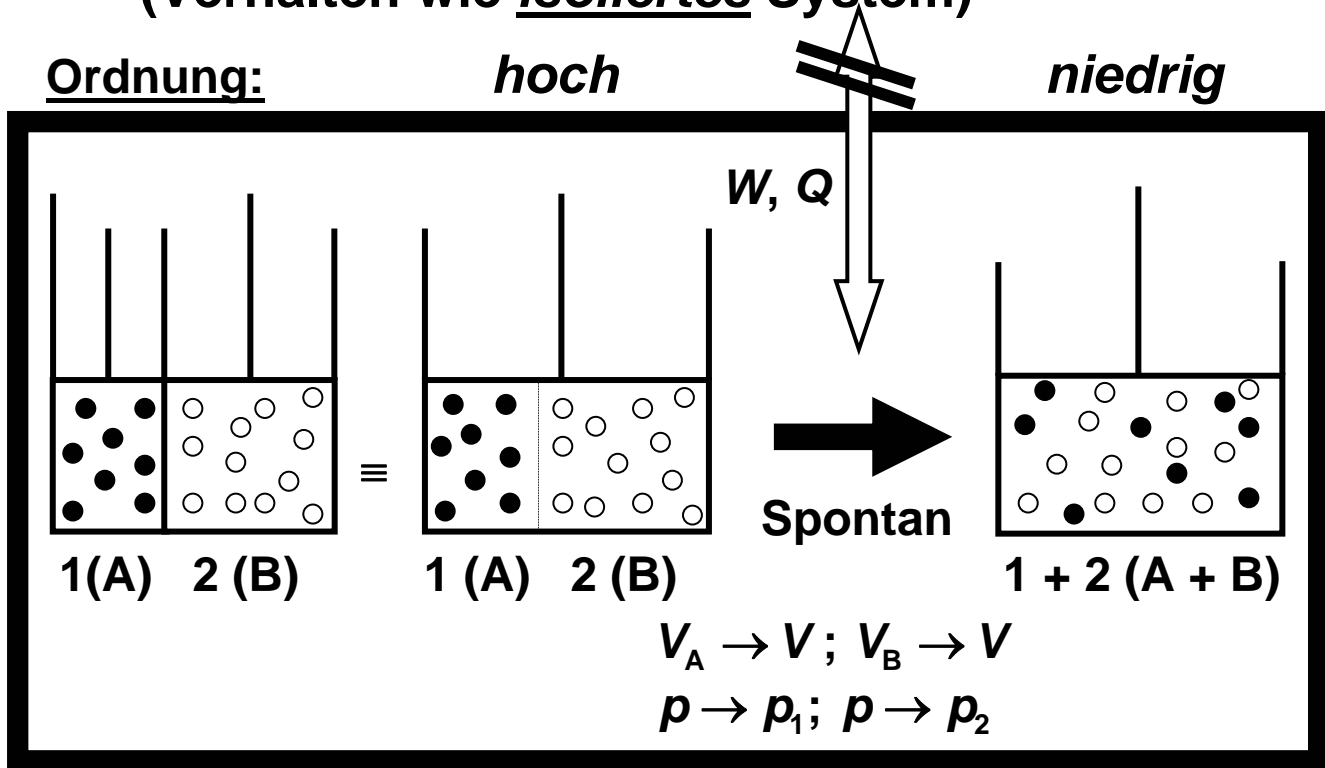
$$\{\dot{Q} + T \dot{S}_{\text{irr}}\} = \{T(\dot{S} - \dot{S}_{(0)})\} = 20747$$

$$\{T \dot{S}_{\text{irr}}\} = \underline{\underline{3403}}$$

Schema 17.2

STOFFLICHE WANDLUNGEN

● Spontane Vermischung idealer Gase (Verhalten wie isoliertes System)



➡ $S = S(V)$ bzw. $S = S(p)$ bei $T = \text{const}$:
pro Komponente ($i = 1, 2$)

$$S_{\text{irr},i} = S_i - S_{oi} = \Delta^{\text{im}} S_i = -m_i \frac{R}{M_i} \ln \frac{V}{V_i} = -m_i \frac{R}{M_i} \ln \frac{p_i}{p}$$

1 + 2: $S_{\text{irr}} = S_{\text{irr},1} + S_{\text{irr},2} = \Delta^{\text{im}} S_1 + \Delta^{\text{im}} S_2 = \Delta^{\text{im}} S$

$$S_{\text{irr}} = \Delta^{\text{im}} S = -R \left[\frac{m_1}{M_1} \ln \frac{p_1}{p} + \frac{m_2}{M_2} \ln \frac{p_2}{p} \right] > 0$$

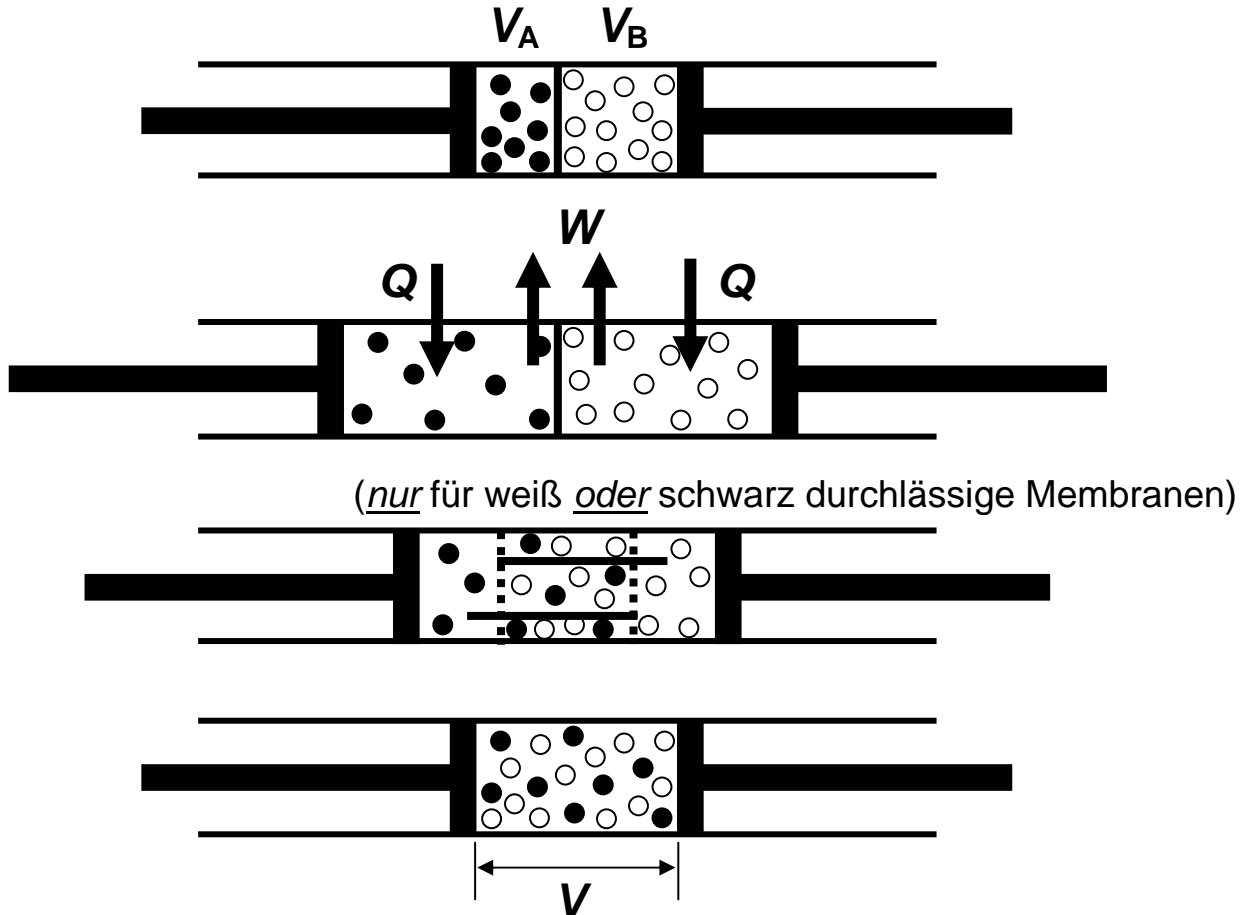
da stets $p_1, p_2 < p$

☞ Vermischung idealer Gase tritt spontan ein!

Entropiezunahme:

→ Erhöhung der Unordnung im System

● Reversible Vermischung ($T = \text{const}$)



➔ Geschlossenes System Sy
(Energietransfer von der / zur Umgebung U)

Stoff i (i = 1, 2): $W_{\text{Vol},i} + Q_i = 0$: $\Delta S_i = Q_i/T = -\Delta S_{U,i}$

$$\Delta S_i = \frac{Q_i}{T} = -\frac{W_{\text{Vol},i}}{T} = \frac{1}{T} \int_{V_i}^V p dV = m_i \frac{R}{M_i} \ln \frac{V}{V_i} = -m_i \frac{R}{M_i} \ln \frac{p_i}{p}$$

$$\underline{\underline{\Delta S_{\text{ges,rev}} = \Delta S_{\text{Sy}} + \Delta S_U = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_U = 0 \quad !}}$$



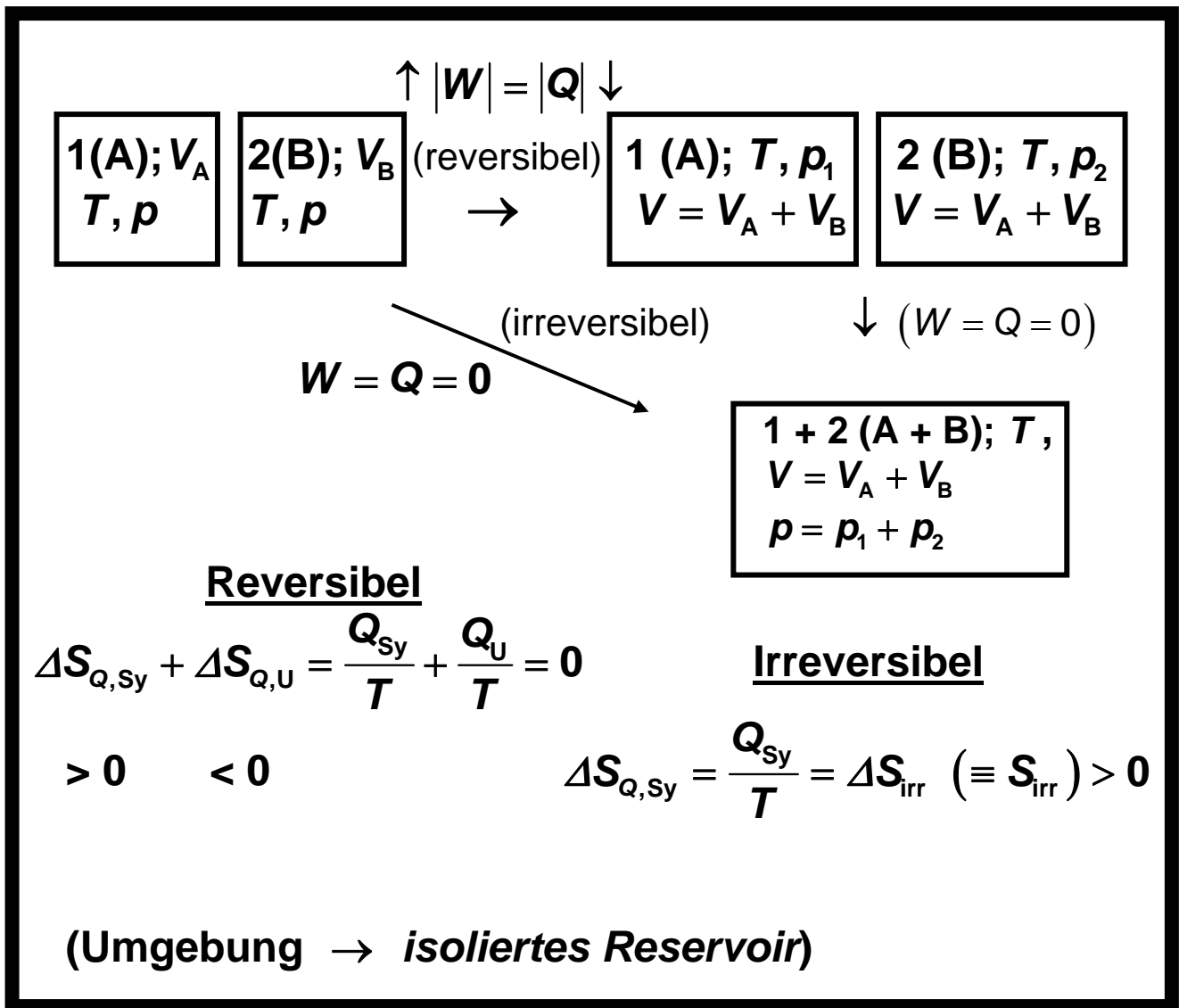
$$\Delta S_{\text{Sy}} = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

$$= -R \left[\frac{m_1}{M_1} \ln \frac{p_1}{p} + \frac{m_2}{M_2} \ln \frac{p_2}{p} \right] \Rightarrow \underline{\underline{S_{\text{irr,Sy}} > 0}}$$

$$x_i = n_i/n = p_i/p \quad (\text{DALTON})$$

Schema 18.2

Vergleich
irreversible ↔ **reversible** **Vermischung**
 (Idealgas)



Schema 18.3

ENTROPIE UND WAHRSCHEINLICHKEIT

Prinzip der Teilchenstatistik

→ Anordnungsmöglichkeiten Ω von N unterscheidbaren Teilchen in M Anordnungselementen (Volumenelementen, Teilchenenergien, etc.) ("BOLTZMANN-Statistik"):

Mikrozustand Ω_j Anordnung / Verteilung der Einzelteilchen

Makrozustand Ω_{mak} Gesamtheit *gleichartiger* Einzelanordnungen

Gleichgewichtszustand

→

thermodynamische Wahrscheinlichk. Ω_{td} Makrozustand mit *maximaler* Zahl von Mikroanordnungen

Mathemat. Wahrscheinlichk. P_{mathe} ($= \Omega_{j(\text{mak})} / \Omega_{\text{ges}}$)

$$\Omega_{j(\text{mak})} = \frac{N!}{\prod_m N_{m(j)}!} \rightarrow \Omega_{\text{td}} = \Omega_{j, \text{max}} = \max \left[\Omega_{j(\text{mak})} \right]$$

$$\left[P_{\text{mathe}} = \frac{N!}{M^N \prod_m N_{m(j)}!} \right]$$

$$0! = 1$$

Schema 19.1

Demonstrationsbeispiel 1

Verteilung von $N = 8$ unterscheidbaren Teilchen

□ △ ○ ▽ ■ ▲ ● ▼

auf $M = 2$ Volumenelemente **A** und **B**

Makrozustände

| Nr Makro | A | B | Ω_j | $P_{\text{mathe}} = \Omega_j / \Omega_{\text{ges}}$ |
|---------------------|---|---|---|---|
| 1 | 0 | 8 | 1 | 0,004 |
| 2 | 1 | 7 | 8 | 0,031 |
| 3 | 2 | 6 | 28 | 0,109 |
| 4 | 3 | 5 | 56 | 0,219 |
| 5 | 4 | 4 | 70 (= $\Omega_{j,\text{max}}$) | 0,273 |
| 6 | 5 | 3 | 56 | 0,219 |
| 7 | 6 | 2 | 28 | 0,109 |
| 8 | 7 | 1 | 8 | 0,031 |
| 9 | 8 | 0 | 1 | 0,004 |
| = Zahl Makro | | | 256 (= Ω_{ges}) | 1,000 |

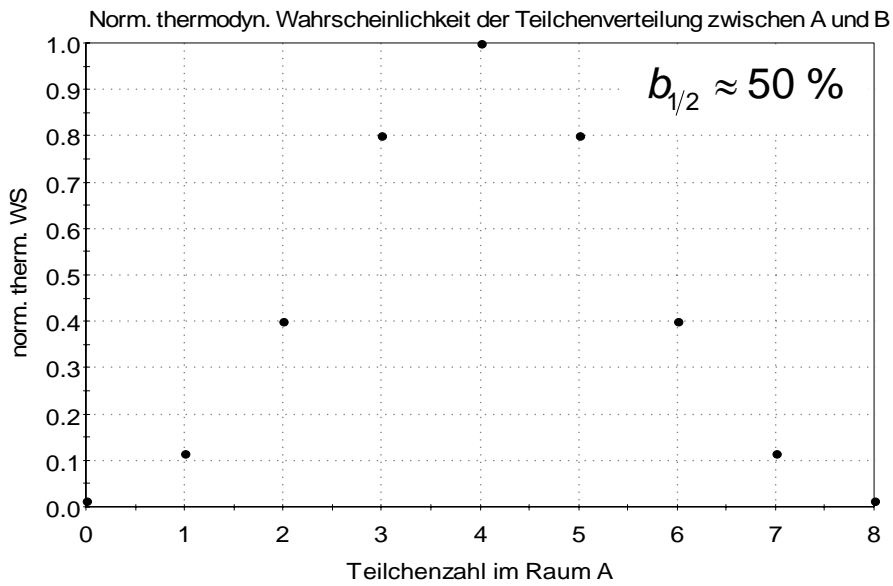
$$\Omega_{j(\text{mak})} = \frac{8!}{N_{1(j)}! N_{2(j)}!}$$

$$\Omega_{\text{td}} = \Omega_{j,\text{max}} (= 70)$$

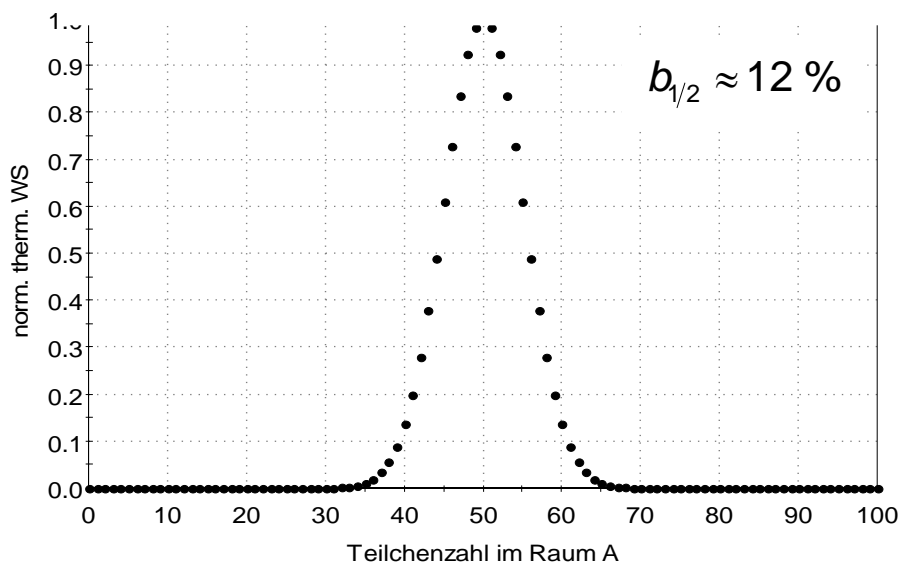
| | | |
|---|---|---|
| $\Omega_{j(1)} = \frac{8!}{0! 8!} = 1$ | $\Omega_{j(2)} = \frac{8!}{1! 7!} = 8$ | $\Omega_{j(3)} = \frac{8!}{2! 6!} = 28$ |
| $\Omega_{j(4)} = \frac{8!}{3! 5!} = 56$ | $\Omega_{j(5)} = \frac{8!}{4! 4!} = 70$ | $\Omega_{j(6)} = \frac{8!}{5! 3!} = 56 \dots$ |

- breite Verteilung wegen kleiner Teilchenzahl N
- extreme Verengung der Verteilung mit steigender Teilchenzahl (molekularer Bereich N_A !)

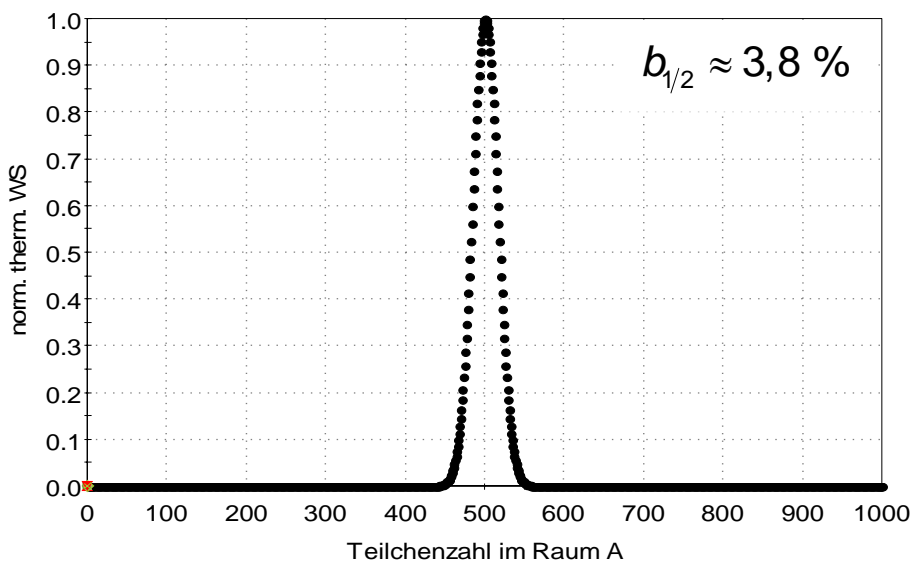
Schema 19.2



8



100



1000

Einfluss der Teilchenzahl auf die Schärfe der statistischen Aussage

Schema 19.3

(norm. thermodyn. WS der Teilchenvert. zwi. d. Räumen A und B)

Demonstrationsbeispiel 2

Verteilung von unterscheidbaren Teilchen N auf unterschiedliche Energien ε_i

N_1 Teilchen besitzen die Energie ε_1
 N_2 Teilchen besitzen die Energie ε_2

 N_i Teilchen besitzen die Energie ε_i

Randbedingungen: $N = \sum_k N_k$ $U = \sum_k N_k \varepsilon_k$

hier: Teilchen A, B, C $N = 3$ $U = 3 x$

| Ener- gien ε_i | Verteilung der Teilchen N (Mikroanordnungen Ω_j) | | | | |
|-------------------------------|---|----|----|----|-------------|
| 3 x | – | A | B | C | – – – – – |
| 2 x | – | – | – | – | A B C A B C |
| 1 x | A B C | – | – | – | B C A C A B |
| 0 | – | BC | CA | AB | C A B B C A |
| $\Omega_{j(\text{mak})}$ | 1 | 3 | | | 6 |
| Makr. | 1 | 2 | | | 3 |

$$\Omega_{j(\text{mak})} = \frac{N!}{N_{1(j)}! N_{2(j)}! N_{3(j)}! N_{4(j)}!} \qquad \Omega_{\text{td}} = \Omega_{j, \text{max}}$$

$$\Omega_{j(1)} = \frac{3!}{0! 0! 3! 0!} = 1 \qquad \Omega_{j(2)} = \frac{3!}{1! 0! 0! 2!} = 3 \qquad \Omega_{j(3)} = \frac{3!}{0! 1! 1! 1!} = 6$$

Anwendung auf den molekularen Bereich

Große Zahlen $N \rightarrow$

STIRLING-Näherungsgleichung \rightarrow $N! \approx N \ln N - N$

$$\Omega_{j(\text{mak})} = \frac{N!}{\prod_m N_{m(j)}!} \approx \frac{(N \ln N - N) - \sum_m (N_{m(j)} \ln N_{m(j)} - N_{m(j)})}{\dots}$$

$$\Omega_{\text{td}} = \Omega_{j, \text{max}} = \max [\Omega_{j(\text{mak})}]$$

| Vergleich | direkt | mit | $N! \approx N \ln N - N$ |
|--------------|------------|-----------|--------------------------|
| $\ln 0!$ | = 0 | \approx | --- |
| $\ln 8!$ | = 10,6046 | \approx | 8,6355 |
| $\ln 100!$ | = 363,739 | \approx | 360,517 |
| $\ln 1000!$ | = 5912,13 | \approx | 5907,76 |
| $\ln 30000!$ | = 279274,7 | \approx | 279268,6 |



Übergang zur Entropie

\rightarrow **Große Teilchenzahlen** \rightarrow BOLTZMANN-Gleichung
(Größenordnung N_A)

$$S = k_o \ln \Omega_{\text{td}}$$

$$k_o = 1,3806505 \cdot 10^{-26} \text{ kJ K}^{-1}$$

(BOLTZMANN-Konstante)

Vergleichbarkeit mit molaren Größen

$$\bar{s} = \frac{S}{n}$$

mit

$$n = \frac{N}{N_A}$$

[weitere Umrechnungen:

$$s = S/m = \bar{s}/M]$$

Thermodynamische Wahrscheinlichkeit und Mischungsentropie

Anordnung der Teilchenarten (1 □ 2 ▴) auf die Volumina **A** und **B** (bei gleicher Gesamtverteilung)

Mikrozustände (aus Abb. 19)

| Nr Makro | A | B | $\Omega_{j(\text{mak})}$ | P_{mathe} |
|----------|---------|---------|--------------------------|--------------------|
| 5.1 | □ △ ○ ▽ | ■ ▲ ● ▼ | 1 | 1 / 70 |
| 5.2 | □ △ ○ ▼ | ■ ▲ ● ▽ | 16 | 16 / 70 |
| 5.3 | □ △ ● ▼ | ■ ▲ ○ ▽ | 36 | 36 / 70 |
| 5.4 | □ ▲ ● ▼ | ■ △ ○ ▽ | 16 | 16 / 70 |
| 5.5 | ■ ▲ ● ▼ | □ △ ○ ▽ | 1 | 1 / 70 |

= $\Omega_{\text{td,vor}}$

= $\Omega_{\text{td,nach}}$

5 = Zahl Makro

70 (= Ω_{ges})

↻ Berechnung mit Einzelteilchen:

$$\Omega_{j(\text{mak})} = \frac{N_1!}{N_{1A(j)}! N_{1B(j)}!} \frac{N_2!}{N_{2A(j)}! N_{2B(j)}!}$$

Schema 20.1

➔ **Große Teilchenzahl (Moleküle):**

Gas 1: $n_1 \hat{=} N_1 = n_1 N_A$ Teilchen

Gas 2: $n_2 \hat{=} N_2 = n_2 N_A$ Teilchen

Summe: $n = n_1 + n_2 \hat{=} N = n N_A$ Teilchen

$N_A = 6,0221415 \cdot 10^{26} \text{ kmol}^{-1}$ (AVOGADRO-Konstante)

n_1, n_2 Stoffmengen (in kmol) der Kompp. 1, 2



Vor dem Mischen: $\Omega_{td,vor} = 1 \rightarrow \underline{\ln \Omega_{td,vor} = 0}$
(Teilchenanordnung $\hat{=} (5.1)$)

Nach dem Mischen: (STIRLING-Beziehung)

$$\begin{aligned} \underline{\underline{\ln \Omega_{td,nach}}} &= n_1 N_A \ln n_1 N_A - n_1 N_A \\ &\quad - \left(n_{1A(j)} N_A \ln n_{1A(j)} N_A - n_{1A(j)} N_A \right) \\ &\quad - \left(n_{1B(j)} N_A \ln n_{1B(j)} N_A - n_{1B(j)} N_A \right) \\ &\quad + n_2 N_A \ln n_2 N_A - n_2 N_A \\ &\quad - \left(n_{2A(j)} N_A \ln n_{2A(j)} N_A - n_{2A(j)} N_A \right) \\ &\quad - \left(n_{2B(j)} N_A \ln n_{2B(j)} N_A - n_{2B(j)} N_A \right) \\ &\Rightarrow \underline{\underline{\ln \Omega_{j,max}}} \quad (\text{Teilchenanordnung } \hat{=} (5.3)) \end{aligned}$$



Formal korrekte Umrechnung (Einheiten) über $n_1 N_A = \{n_1\} \{N_A\}$ und Eliminierung von $\ln \{N_A\}$

$$\ln \Omega_{\text{td,nach}} = N_A \left\langle n_1 (\ln \{n_1\} - 1) + n_2 (\ln \{n_2\} - 1) \right. \\ \left. - \left[n_{1A(j)} (\ln \{n_{1A(j)}\} - 1) + n_{1B(j)} (\ln \{n_{1B(j)}\} - 1) \right. \right. \\ \left. \left. + n_{2A(j)} (\ln \{n_{2A(j)}\} - 1) + n_{2B(j)} (\ln \{n_{2B(j)}\} - 1) \right] \right\rangle \\ \Rightarrow \underline{\underline{\ln \Omega_{j,\text{max}}}}$$

Maximierung durch Variation der Mikrozustände ($n_{1A(j)}$)

$$\begin{array}{l} n_{1A(j)} = n_1 - j \Delta n \\ n_{1B(j)} = n_1 - n_{1A(j)} \\ n_{2A(j)} = n_{1B(j)} \\ n_{2B(j)} = n_2 - n_{2A(j)} \end{array} \quad \begin{array}{l} \underline{j=1, \dots} \text{ während} \\ (\Delta n > 0) \end{array} \quad \left| \begin{array}{l} n_{1A(j)} \geq 0 \\ n_{1B(j)} \geq 0 \\ n_{2A(j)} \geq 0 \\ n_{2B(j)} \geq 0 \end{array} \right.$$

Achtung:

! Vorgabe der Teilchenzahlen N_j über die Stoffmengen n_j der Komponenten i als Vielfache der AVOGADRO-Konstanten $N_A \rightarrow$ Verwendung auch **gebrochener Zahlen** für die n_j bzw. $\{n_j\}$

Schema 20.3

Entropie vor dem Mischen

$$\underline{s_{\text{nach}} = S_0 + k_o \ln \Omega_{\text{td,nach}} \quad s_{\text{vor}} = S_0 + k_o \ln \Omega_{\text{td,vor}} = S_0}$$

$$s_{\text{irr}} = \Delta^M S = s_{\text{nach}} - s_{\text{vor}} = k_o \ln \Omega_{\text{td,nach}}$$

$$\bar{s}_{\text{irr}} = \Delta^M \bar{S} = \frac{\Delta^M S}{n} = \frac{N_A \Delta^M S}{N} \quad s_{\text{irr}} = \Delta^M s = \frac{\Delta^M S}{m} = \frac{\Delta^M \bar{S}}{M}$$

Beispiel: Vermischung zweier idealer Gase

$$\begin{array}{lll} \text{Gas 1:} & n_1 & \hat{=} N_1 = n_1 N_A \text{ Teilchen} \\ \text{Gas 2:} & n_2 & \hat{=} N_2 = n_2 N_A \text{ Teilchen} \\ \text{Summe:} & n = n_1 + n_2 & \hat{=} N = n N_A \text{ Teilchen} \end{array}$$

Teilchenanordnung formal analog der der 8 Teilchen in Abb. 20:

$$\text{vor dem Mischen: } \Omega_{\text{td,vor}} = \Omega_{j(5.1)} = \underline{\underline{1}}$$

$$\text{nach dem Mischen: } \Omega_{\text{td,nach}} = \Omega_{i,\text{max}} = \Omega_{i,(5.3)} (= 36)$$



$$\underline{\underline{\text{Vor dem Mischen:}}} \quad \Omega_{\text{td,vor}} = 1 \quad \rightarrow \quad \underline{\underline{\ln \Omega_{\text{td,vor}} = 0}}$$

Nach dem Mischen: (siehe Abb. 20)

$$\begin{aligned} \ln \Omega_{\text{td,nach}} &= N_A \left\langle n_1 (\ln \{n_1\} - 1) + n_2 (\ln \{n_2\} - 1) \right. \\ &\quad - \left[n_{1A(j)} (\ln \{n_{1A(j)}\} - 1) + n_{1B(j)} (\ln \{n_{1B(j)}\} - 1) \right. \\ &\quad \left. \left. + n_{2A(j)} (\ln \{n_{2A(j)}\} - 1) + n_{2B(j)} (\ln \{n_{2B(j)}\} - 1) \right] \right\rangle \\ &\Rightarrow \underline{\underline{\ln \Omega_{j,\text{max}}}} \end{aligned}$$

Schema 21.1

Verteilungsvarianten der Teilchen auf die Räume A und B

| <u>Beispiel 1</u> | | <u>$n_1 = 4 \text{ kmol}$</u> | | <u>$n_2 = 4 \text{ kmol}$</u> | | |
|-------------------|--------------|--|--------------|--|--------------------------|------------------|
| Teilvol. | A | B | | $\ln \Omega_j$ | $\ln \Omega_j / \{N_A\}$ | |
| Nr j | $\{n_{1A}\}$ | $\{n_{2A}\}$ | $\{n_{1B}\}$ | $\{n_{2B}\}$ | (Abb. 20) | (STIRLING) |
| 1 | 4 | 0 | 0 | 4 | 0 | 0 |
| 2 | 3 | 1 | 1 | 3 | 2,77259 | 4.49868 |
| 3 | 2 | 2 | 2 | 2 | <u>3,58352</u> | <u>(5.54518)</u> |
| 4 | 1 | 3 | 3 | 1 | 2,77259 | 4.49868 |
| 5 | 0 | 4 | 4 | 0 | 0 | 0 |

Analoges Vorgehen bei $n_1 \neq n_2$:

| <u>Beispiel 2</u> | | <u>$n_1 = 5 \text{ kmol}$</u> | | <u>$n_2 = 4 \text{ kmol}$</u> | | |
|-------------------|--------------|--|--------------|--|--------------------------|------------------|
| Teilraum | A | B | | $\ln \Omega_j$ | $\ln \Omega_j / \{N_A\}$ | |
| Nr j | $\{n_{1A}\}$ | $\{n_{2A}\}$ | $\{n_{1B}\}$ | $\{n_{2B}\}$ | ($\hat{=}$ Abb. 20) | (STIRLING) |
| 1 | 5 | 0 | 0 | 4 | 0 | 0 |
| 2 | 4 | 1 | 1 | 3 | 2,99573 | 4.75135 |
| 3 | 3 | 2 | 2 | 2 | <u>4,09434</u> | <u>(6.13765)</u> |
| 4 | 2 | 3 | 3 | 1 | 3,68888 | 5.61440 |
| 5 | 1 | 4 | 4 | 0 | 1,60944 | 2.50201 |



Numerische bzw. grafische Ermittlung der
exakten Maxima

Ergebnisse der *Maximierung* mit der STIRLING-Beziehung

Beispiel 1

$$k_o = 1,3806505 \cdot 10^{-26} \text{ kJ K}^{-1}$$

$$N_A = 6,0221415 \cdot 10^{26} \text{ kmol}^{-1}$$

$$\{n_{1(A)}\} = 2$$

$$\{n_{2(A)}\} = 2$$

$$\{n_{1(B)}\} = 2$$

$$\{n_{2(B)}\} = 2$$

$$\frac{\ln \Omega_{\text{td,nach}}}{\{N_A\}} = \frac{\ln \Omega_{\text{j,max}}}{\{N_A\}} = \underline{\underline{5,54518}}$$

$$\underline{S_{\text{nach}} = S_0 + k_o \ln \Omega_{\text{td,nach}}}$$

$$\underline{S_{\text{vor}} = S_0 + k_o \ln \Omega_{\text{td,vor}} = S_0}$$

$$S_{\text{irr}} = \Delta^M S = S_{\text{nach}} - S_{\text{vor}} = k_o N_A \left(\frac{\ln \Omega_{\text{td,nach}}}{N_A} \right) = 46,105_3 \text{ kJ K}^{-1}$$

$$\bar{s}_{\text{irr}} = \Delta^M \bar{s} = \frac{\Delta^M S}{n} = \underline{\underline{5,763 \text{ kJ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}}}$$

über Einzelteilchen:

$$" \bar{s}_{\text{irr}} " = 3,724$$

$$\text{kJ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Beispiel 2

$$\{n_{1(A)}\} = 2,778$$

$$\{n_{2(A)}\} = 2,222$$

$$\{n_{1(B)}\} = 2,222$$

$$\{n_{2(B)}\} = 1,778$$

$$\frac{\ln \Omega_{\text{td,nach}}}{\{N_A\}} = \frac{\ln \Omega_{\text{j,max}}}{\{N_A\}} = \underline{\underline{6,18265}}$$

$$\underline{S_{\text{nach}} = S_0 + k_o \ln \Omega_{\text{td,nach}}}$$

$$\underline{S_{\text{vor}} = S_0 + k_o \ln \Omega_{\text{td,vor}} = S_0}$$

$$S_{\text{irr}} = \Delta^M S = S_{\text{nach}} - S_{\text{vor}} = k_o N_A \left(\frac{\ln \Omega_{\text{td,nach}}}{N_A} \right) = 51,405_5 \text{ kJ K}^{-1}$$

$$\bar{s}_{\text{irr}} = \Delta^M \bar{s} = \frac{\Delta^M S}{n} = \underline{\underline{5,712 \text{ kJ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}}}$$

über Einzelteilchen:

$$" \bar{s}_{\text{irr}} " = 3,782$$

$$\text{kJ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Schema 21.3

Vergleich mit Ergebnis auf klassisch-thermodynamischem Wege

$$\underline{R = k_o N_A = 8,3144727 \text{ kJ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}}$$

(molare Gaskonstante)

$$\underline{\bar{s}_{\text{irr}} = \Delta^M \bar{s} = -R (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)} \quad x_i = \frac{n_i}{n}$$

Beispiel 1: $x_1 = 0,5$ $x_2 = 0,5$

$$\underline{\Delta^M \bar{s} = 5,763 \text{ kJ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}}$$

Beispiel 2: $x_1 = 0,5555$ $x_2 = 0,4444$

$$\underline{\Delta^M \bar{s} = 5,712 \text{ kJ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}}$$

Spezifische Entropie:

$$\left[\underline{s_{\text{irr}} = \Delta^M s = \frac{\Delta^M S}{m} = -R \left(\frac{\xi_1}{M_1} \ln x_1 + \frac{\xi_2}{M_2} \ln x_2 \right)} \right]$$

$$\xi_i = \frac{m_i}{m} \quad M_i = \frac{m_i}{n_i}$$

Schema 21.4