

Donnerstagsvortrag

Entropie

am 10. März 2016

Stefan Langgartner, Berufliche Oberschule Rosenheim

Gliederung:

1. Was ist Entropie?

1.1 Informationstheoretische Entropie

1.2 Entropie in der statistischen Physik, Missverständnis vom „Maß der Unordnung“

1.3 Thermodynamische Entropie - Gegenstand des Vortrags

2. Was ist Energie?

2.1 Modellvorstellung: Antrieb und Strom eines Trägers

2.2 Rückblick in die Physikgeschichte

3. Entropie als physikalische Größe

3.1 Eigenschaften

3.2 Formeln

3.3 Messung der Entropie bei ihrer Erzeugung

3.4 Messung des Entropiestromes

3.5 Entropiestromkreis - Versuch

3.6 Messung der Entropiezunahme

4. Anwendung zur Beurteilung von Prozessen

4.1 Feuerungen

4.2 Brennstoffzellen

4.3 Wärmepumpe

4.4 Carnot-Wirkungsgrad

4.5 Güte einer Wärmekraftmaschine

1. Was ist Entropie?

1.1 Informationstheoretische Entropie:

Aus dem Informationsmaß $H = -\sum_{i=1}^N p_i \lg p_i$ von Shannon, gemessen in bit,

wird die Entropie $S = k_B \sum_{i=1}^N p_i \lg p_i$ der Informationsmenge H ,

wobei $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$ - Boltzmannkonstante.

Die Entropie von Informationsmengen ist ein Maß für Redundanz oder Komprimierbarkeit.

Verbindung mit der Physik über das Landauer-Prinzip:

Löschen der Information von 1bit erzeugt die Entropie: $S = k_B \ln 2$,
interessant bei der Diskussion des Maxwellschen Dämon.

Daraus folgt, dass selbst ideale Rechner einen Mindestenergieverbrauch haben,
pro gelöschtem bit ist $\Delta E = T k_B \ln 2$ bei der Umgebungstemperatur T .

Beispiel zum Informationsgehalt von deutschen Wörtern:

Anzahl der Buchstaben mit ß : 27, damit wäre bei Gleichverteilung $p = \frac{1}{27} = 3,7\%$.

Die Buchstaben treten aber unterschiedlich häufig auf:

	E	N	I	S	R	A	T	D	H	U	L	C	G	
p _i	0,174	0,0978	0,0755	0,0727	0,07	0,0651	0,0615	0,0508	0,0476	0,0435	0,0344	0,0306	0,0301	
	M	O	B	W	F	K	Z	P	V	ß	J	Y	X	Q
	0,0253	0,0251	0,0189	0,0189	0,0166	0,0121	0,0113	0,0079	0,0067	0,0031	0,0027	0,0004	0,0003	0,0002

$$H(\text{„bits“}) = -0,0189 \lg(0,0189) - 0,0755 \lg(0,0755) - 0,0615 \lg(0,0615) - 0,0727 \lg(0,0727) = 0,915 \text{ bit}$$

$$H(\text{„eins“}) = -0,174 \lg(0,174) - 0,0755 \lg(0,0755) - 0,0978 \lg(0,0978) - 0,0727 \lg(0,0727) = 1,33 \text{ bit}$$

Die Information und damit auch die Entropie nimmt mit der Wortlänge, aber auch mit der Häufigkeit der enthaltenen Buchstaben, zu.

Die Übertragung des Wortes „eins“ benötigt mehr Information als die Übertragung von „bits“, weil die Buchstaben von „eins“ häufiger verwendet werden.

Oder anders herum: Die Buchstaben von „bits“ sind eindeutiger als die von „eins“, zur Übertragung von „bits“ braucht man also weniger Information.

1.2 „Maß der Unordnung“ - Missverständnis

In der statistischen Mechanik fand Boltzmann, dass $S = k_B \ln W$, wobei W die Anzahl der Mikrozustände (Ort und Impulse der Teilchen eines idealen Gases) eines Makrozustands ist (statistisches Gewicht).
Bild rechts: Becherexperiment in [wiki/Entropie](#).

Berechnungen:

S_1 : Entropie des Makrozustands „4 links“,

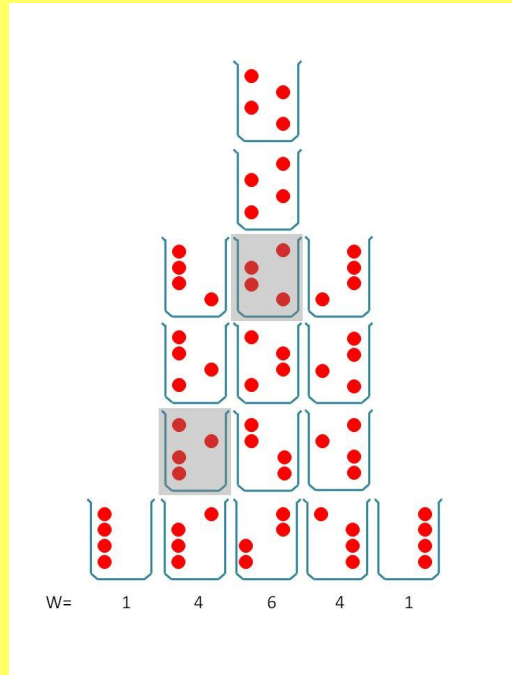
S_2 : Entropie des Makrozustands „3 links“,

S_3 : Entropie des Makrozustands „2 links“.

$$S_1 = 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot \ln(1) = 0 \text{ Ct} , p_1 = 1/16$$

$$S_2 = 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot \ln(4) = 19 \cdot 10^{-24} \text{ Ct}, p_2 = 4/16$$

$$S_3 = 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot \ln(6) = 25 \cdot 10^{-24} \text{ Ct}, p_3 = 6/16$$



Bedeutung: Eine Entropie von 0 sagt aus, dass genau ein Zustand möglich ist.

Der wahrscheinlichste Zustand, (unordentlich?, eher gleichverteilt) hat die größte Entropie.

Wichtig ist das in der Quantenphysik.

1.3 Thermodynamische Entropie: Meist $dS_{rev} = \frac{dQ}{T}$, fast als Definition.

Dabei bedeutet dQ die mit dem System verlustlos ausgetauschte Wärmeenergie bei der Temperatur T.

Das System erfährt dabei eine Änderung des Entropieinhalts.

Aber Vorsicht: Eine thermische Energiezufuhr bewirkt im System eine höhere Temperatur und ein größeres Volumen, meist bei konstantem Umgebungsdruck.

Deshalb wird eine weitere Größe eingeführt: Die Enthalpie H, mit $dH = T dS + p dV$.

Die Enthalpie ist die mit dem System tatsächlich und gut messbar ausgetauschte Energie. Außer bei Gasen ist dV sehr klein, also ist dH ungefähr gleich dQ.

Die Entropie in der Wärmelehre soll im Folgenden genauer betrachtet werden.

Aber der Reihe nach:

2. Was ist Energie?

Das ist leider nicht (mehr) klar zu beantworten.

Seit Einstein sind Energie und Masse Ausdruck für die selbe physikalische Größe, die Trägheit ausdrückt, oder eine Quelle für die Raumkrümmung.

Auf jeden Fall:

Energie ist, was in Joule gemessen wird. Sie ist ein Skalar und mengenartig.

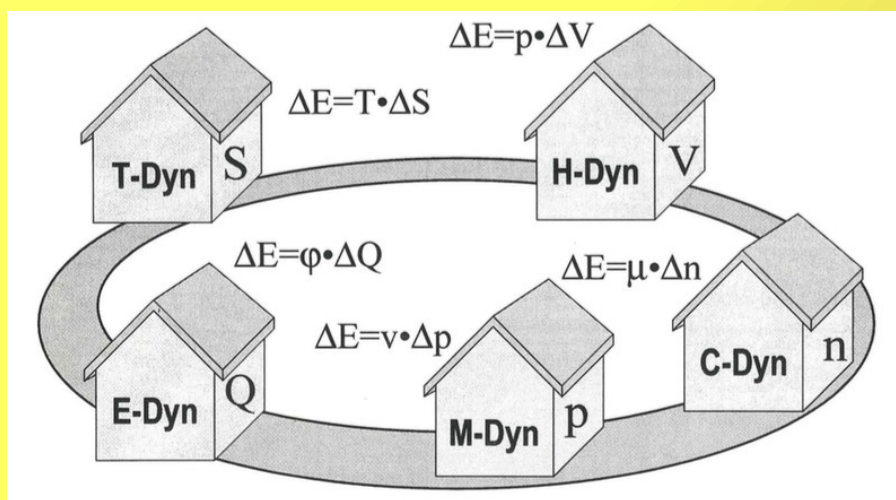
Weil sie so gut messbar ist, ist sie eine prima Bilanzgröße. Sie ist eine Erhaltungsgröße.

Ihre Ableitung nach der Zeit wird Prozessleistung genannt.

Die Leistung wird in Watt gemessen, das ist ebenfalls sehr leicht.

(Nebenbei: Ihre Ableitung nach dem Weg wird Kraft genannt, gemessen in Newton, bzw. die mechanische Leistung ist Geschwindigkeit mal Impulsstromstärke (Kraft))

2.1 Eine recht schlüssige Modellvorstellung ist: (Naturforschung ist immer auch Naturphilosophie)



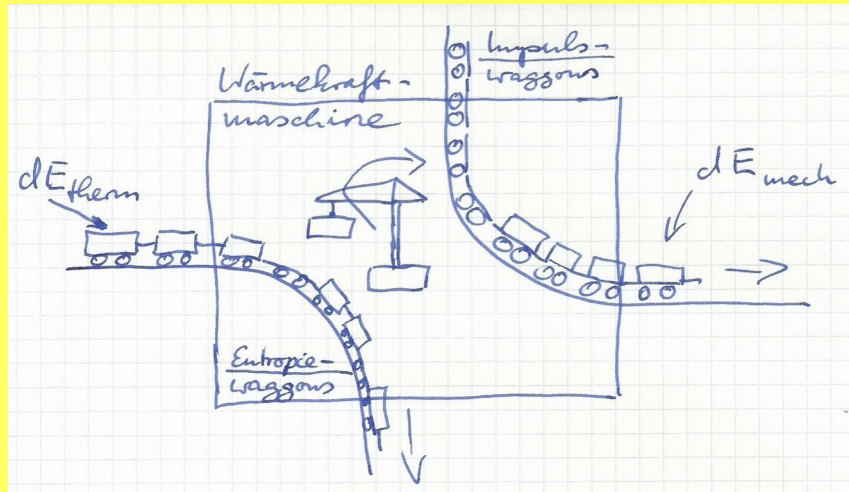
Energie wird mit einem Trägerstrom übertragen (Modell! - eigentlich können nur Stoffe strömen), angetrieben von einem Potentialunterschied (hängt vom Träger ab) über einen Widerstand.

Die Differenzenquotienten mit Δt ergeben die mittleren Prozessleistungen.

Es gibt keine unterschiedlichen Energieformen, sondern verschiedene Träger.

Maschinen laden Energie von einem Träger zum anderen.

Beispiel Wärmekraftmaschine:



Eisenbahncontainerzüge, beladen mit Energie,
Zustrom E auf Wärmewaggons, etwa jeder dritte wird umgeladen auf Bewegungswaggons,
die den einen Abstrom darstellen, die Wärmewaggons müssen aber auch wieder aus dem Terminal!
Die Bewegungswaggons müssen erst mal hinein - Erhaltungsgröße Impuls!
Antrieb für die Züge ist ein Höhenunterschied, für die Wärme ist das die Temperatur, für die
Bewegung ist das die Geschwindigkeit.

Mehr Höhenunterschied erzeugt größere Stromstärken,
die Energiestromstärke wird Leistung genannt.

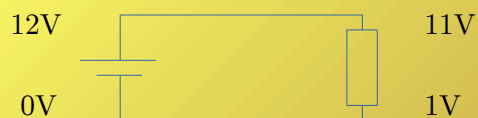
Wirkende Leistung ist dann Höhendifferenz mal Stromstärke,
umgesetzte Energie demnach Leistung mal Zeit oder Höhendifferenz mal Strommenge.

Leitfähigkeit - Widerstand: Höhendifferenz unterwegs, drosselt die Stromstärke.

Wasser- oder Druckluftmodell: Verengung erzeugt einen Druckabfall.

Ein Widerstand ist auch in den Leitungen nötig, weil sonst dort kein Antrieb ist,
dadurch entsteht ein unvermeidbarer Verlust für Prozesse, die von selbst ablaufen.

Beispiel eines elektrischen Stromkreises mit Potentialverlauf:



2.2 Rückblick:

Der Energiebegriff kam Ende des 18ten Jahrhunderts in die Physik, war aber bis Einstein ($E=mc^2$) und Plank ($E=hf$) unklar.

(nebenbei: neuer Begriff der Wirkung = Energie mal Zeit, bzw. das Integral der Energie über die Zeit, anschaulich und légère: das was passiert ist, nach einer gewissen Zeit des Energieumladens, das Prinzip der kleinsten Wirkung führt zum Beispiel auf tatsächliche Bahnkurven, dann ist möglichst wenig passiert.

Alle Wirkungen sind Vielfache der kleinsten Wirkung h - Quantenphysik)

Apropos Quantenphysik: Jeder Versuch, die große Welt durch die Quantenphysik zu beschreiben, scheitert, wenn der Übergang nicht gemeistert wird. Beispiel:

Erst ab 55 Atomen verhält sich der Verbund wie das Metall Gold (Quelle: Physik Journal 1/2002), vorher „Quantenpunkt“ mit anderen Eigenschaften - das ist ein Versuchsergebnis !, die Beschreibung des Überganges ist zur Zeit der Veröffentlichung noch nicht gelungen.

Es ist nicht hilfreich, die Wärmelehre über die Vorgänge bei den kleinsten Teilchen zu erklären. Gasgesetze müssen nicht aus der kinetischen Gastheorie hergeleitet werden - die gilt eh nur für ideale Gase mit Teilchen ohne Wechselwirkung, doch das ist im Allgemeinen zu grob genähert.

Die Lehre von der Energie ist ein fürchterliches Schleudern - bis heute! Siehe Disput KPK -DPG „Bewegende Kraft“ (Carnot), gemessen im Äquivalent Gewicht mal Höhendifferenz, heute Lageenergie.

Oder „lebendige Kraft“ (Leibniz, allerdings mv^2) - heute Bewegungsenergie und „Kraft“ (Newton) - heute eher Impuls.

„Wärmestoff“ - heute Entropie, siehe unten, allerdings erst 30 Jahre später durch Clausius, leider als Integraldefinition - schwer zu fassen.

Dann 1911 gut erklärt von Callendar, Präsident der Physikal Society, sogar der Vorschlag zur Messung der Entropie und der Einheit Carnot ($1Ct = 1J/1K$) - aber - zu spät!

Dabei schreibt Carnot in seinem Buch von 1824 völlig klar und richtig:

„Der Wärmestoff stürzt über eine Temperaturdifferenz.“

Siehe sein Buch, übersetzt ins Deutsche aus der openlibrary.org: Seite 7 und 8, dort auch sehr bemerkenswert:

„Der Wärmestoff wird in der Feuerung erzeugt, zum kälteren Ort hin geleitet zur Herstellung eines Gleichgewichts, er wird nicht verbraucht, sondern abgeführt.“

3. Die Entropie als physikalische Größe

3.1 Eigenschaften

Die Entropie ist ein Energieträger. Sie ist ein Skalar und mengenartig.

Weil sie so gut messbar ist, ist sie eine prima Bilanzgröße. Sie ist eine „halbe Erhaltungsgröße“. Entropie kann erzeugt, aber nicht vernichtet werden.

Sie fließt von alleine von der hohen zur niedrigen Temperatur, dabei vermehrt sie sich.

Unter Aufwand von Energie kann Entropie auch von niedrigen Temperaturen zu höheren Temperaturen gepumpt werden.

Sie fließt durch Leitung:

Beispiele:

Festgehaltener Kupferstab und Glasstab, je mit dem anderen Ende in einer Flamme,

Glas kann gehalten werden, wie beim Glasblasen, Kupfer nicht - es ist ein zu guter Wärmeleiter.

Anfassen von Holz und Metall - Messung des Entropiestromes durch Fühlen:

Metalle fühlen sich kalt an, weil sie viel Entropie aus dem Finger ableiten.

Sie fließt durch Konvektion, wie im Raum mit Heizkörper, oder beim Golfstrom.

Sie fließt durch elektromagnetische Wellen, zum Beispiel von der Sonne zur Erde, dann von der Erde in den Raum (Fließgleichgewicht, sonst Erwärmung).

3.2 Formeln

Zwei identische ideale Wärmepumpen fördern parallel geschaltet doppelt so viel Entropie über die selbe Temperaturdifferenz und

zwei identische ideale Wärmepumpen fördern in Reihe geschaltet die selbe Entropiemenge über die doppelte Temperaturdifferenz.

Also ist die Prozessleistung $P = \Delta T \cdot I_S$

Der Energieumsatz ist $dE = T \cdot dS$ oder näherungsweise $\Delta E = T_{\text{mittel}} \cdot \Delta S$

Die ausgetauschte Entropieportion ist proportional zur Masse eines Trägerstoffes und zur Temperaturdifferenz, falls sie nicht allzu groß ist und kein Phasenübergang dabei stattfindet.

$$\Delta S \sim m \cdot \Delta T$$

Bei idealen Fluss von Entropie ist das Produkt $E = TS$ konstant.

Bei Mischungen gilt einerseits näherungsweise $Q_{\text{zu, Kaltwasser}} = Q_{\text{ab, Warmwasser}}$ und $\Delta S_{\text{gesamt}} = \Delta S_1 + \Delta S_2$:

Beispiel: Je 1kg Wasser von 10°C und 30°C werden gemischt:

Aus dem Energieansatz ist $T_{\text{misch}} = 20^\circ\text{C}$, und für die Entropie gilt: $\Delta S_{\text{gesamt}} = (151 + 437) \text{ Ct} = 588 \text{ Ct}$

Zum Vergleich: 2kg Wasser von 20°C enthalten $\Delta S_{\text{gesamt}} = 2 \cdot 297 \text{ Ct} = 594 \text{ Ct}$

Beim Fluss der Entropiemenge von anfangs 30°C nach 10°C, also im Schnitt über 10°C = 10K, vermehrt sie sich um 4,5Ct, mit dem Energiewert 1,3kJ bei 293K. Der Energiewert ist etwa 3% von $Q_{\text{ab, Warmwasser}}$. Dadurch ist die Mischtemperatur nur etwa 19,7°C.

Der Mischvorgang ist nicht umkehrbar, weil Entropie produziert wurde.

Interessant sind (Mess-)Werte für die Erwärmbarkeit $\alpha = \frac{n \cdot \Delta T}{\Delta S}$ in $\frac{\text{mol} \cdot \text{K}}{\text{Ct}}$:

Viele Metalle haben ähnliche Zahlenwerte um 11, Flüssigkeiten um 3, Gase schwanken stark in diesem Bereich.

Wasser hat in der Nähe der Normaltemperatur

eine einigermaßen konstante Erwärmbarkeit von $3,89 \frac{\text{mol} \cdot \text{K}}{\text{Ct}}$.

Daraus ergibt sich dort eine Wärmeenergiekonstante von

$$c = \frac{\Delta E}{m \cdot \Delta T} = \frac{T \cdot \Delta S}{m \cdot \Delta T} = \frac{T \cdot \Delta S}{n \cdot M \cdot \Delta T} = \frac{T}{M \cdot \alpha} = \frac{293 \text{ K}}{0,018 \frac{\text{kg}}{\text{mol}} \cdot 3,89 \frac{\text{mol} \cdot \text{K}}{\text{Ct}}} = 4,18 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} ,$$

so gilt näherungsweise $Q = cm\Delta T$ zwischen den Phasengrenzen.

Für Zustandsänderungen von Gasen finden sich Formeln für die Entropieänderungen in einschlägigen Formelsammlungen.

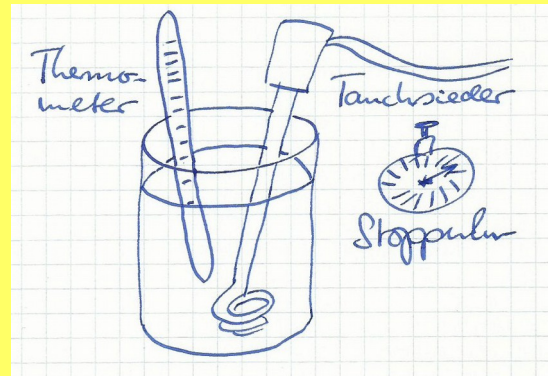
Zum Beispiel ist die isochore Entropieänderung $\Delta S = c_v \cdot m \cdot \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right)$

3.3 Messung der Entropie bei der Erzeugung (nach Calendar 1911 !)

Erfahrung: Bei Zufuhr gleicher Energieportionen (dH) steigt die Temperatur eines Stoffes näherungsweise gleichmäßig an (daher wird oft eine konstante Wärmekapazität c angegeben).

Gute Näherung: $\Delta S = \frac{P_{el} \cdot \Delta t}{T_{mittel}}$

Versuchsaufbau:



Messwerte für 1kg Wasser:

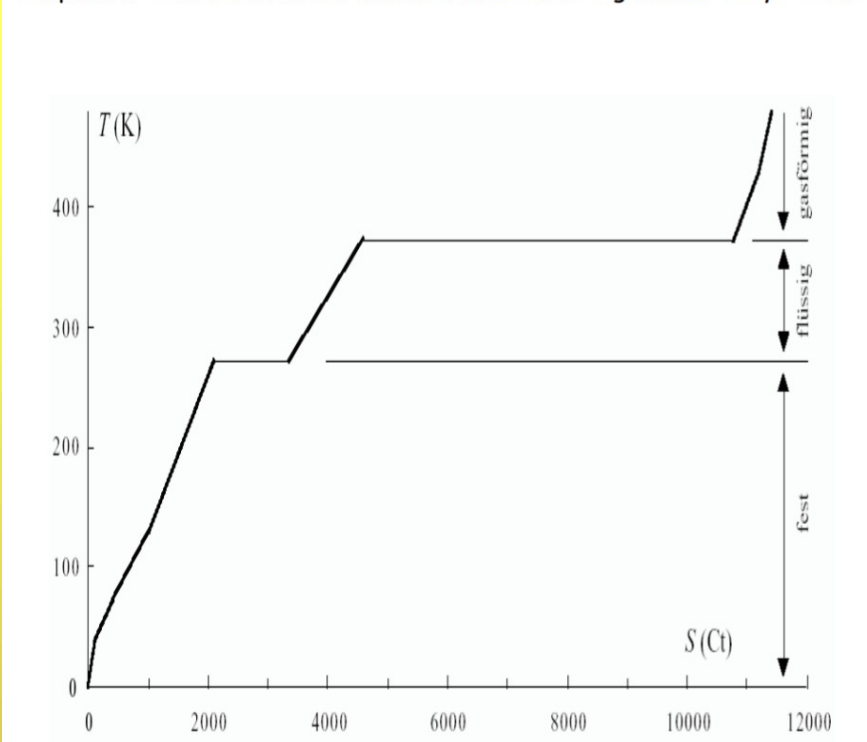
Nennleistung	gemessen	gemessen	gemessen	berechnet	berechnet	berechnet
P in W	dt in s	dE in kJ	T in °C	T in K	T_mittel in K	dS in Ct
1800	0	0	19	292		
1800	60	108	44	317	305	355
1800	60	108	65	338	328	330
1800	60	108	83	356	347	311

→ dS nimmt ab,
wenn T steigt!

Die Entropiewerte für verschiedene Stoffe unter verschiedenen Bedingungen sind umfangreich tabelliert (Chemie), für Wasser und Dampf zum Beispiel in der freien Datenbank Water95.

Siehe auch S-T-Diagramme für Wasser und Dampf.

Temperatur T als Funktion des Wärmeinhalts S für 1 kg Wasser bei $p = 1 \text{ bar}$



3.4 Messung des Entropiestromes

mit dem Peltier-Element.

Durch den Seebeck-Effekt läßt sich zeigen, dass ein Entropiestrom durch ein Peltier-Element einen proportionalen elektrischen Strom erzeugt. Ein Amperemeter kann dann auf Ct oder J/K geeicht werden.



Versuch zur Demonstration:

Hier ist die Motordrehzahl ein Maß für die Entropiestromstärke.

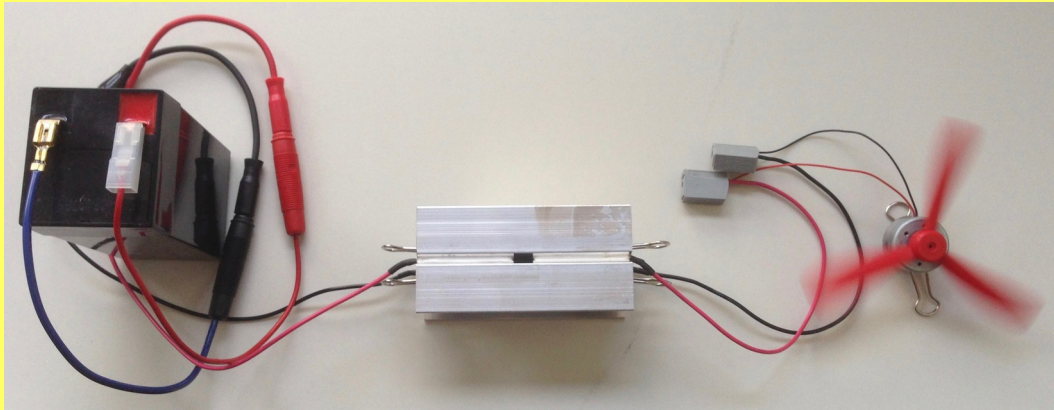
Peltier-Elemente können auch als Wärmepumpe genutzt werden, oft in KFZ-Kühlboxen.

Eine konventionelle Alternative ist die (schwierige) Messung der Temperaturerhöhung oder der Wärmeausdehnung eines gut kalibrierten Calorimeters nach dem Zustrom von Entropie.

Hier ist aber keine Durchleitung des Entropiestromes möglich.

(Ähnlich ist der klassische Versuchsaufbau zur Messung von Impulsen durch das ballistische Pendel oder durch ein Luftkissenfahrzeug)

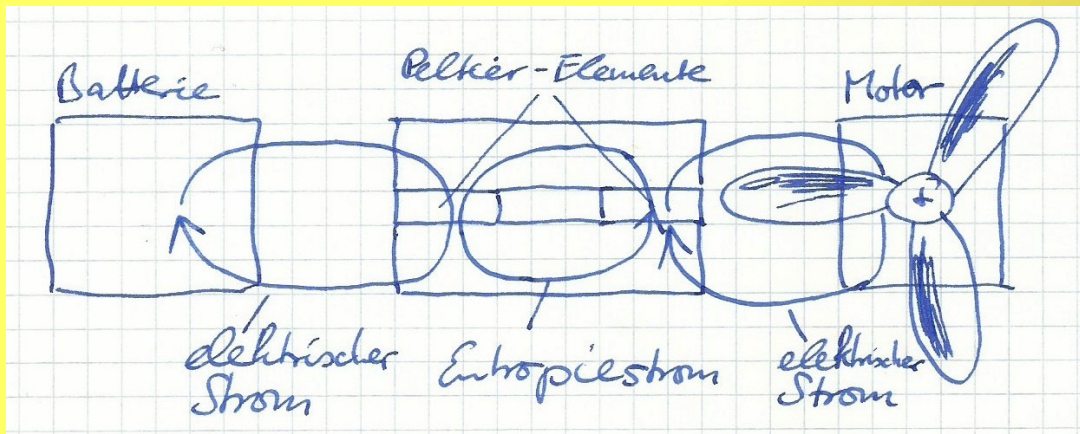
3.5 Ein Entropie-Energiestrommodell:



Prinzip: Der Energiestrom von links nach rechts
wird zwei Mal umgeladen mit Peltierelementen

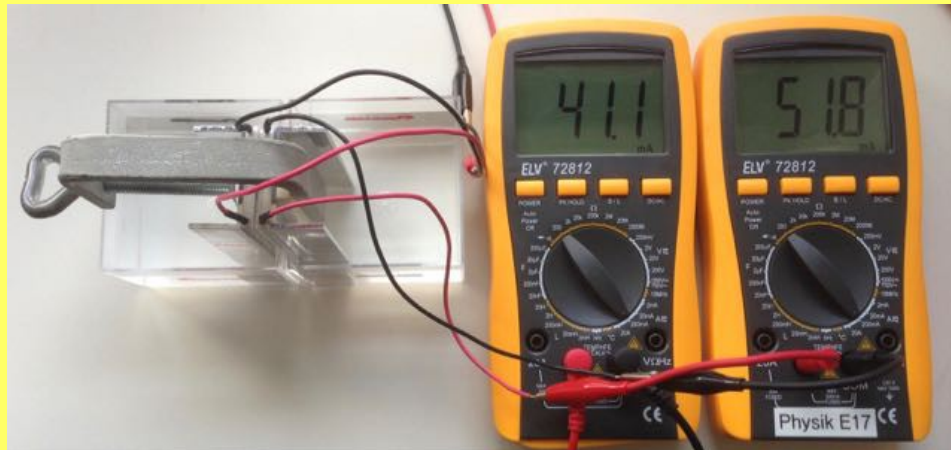
von Ladungen auf Entropie

von Entropie auf Ladungen



Die Eigenschaft der Entropie als Energieträger zeigt sich hier klar.

3.6 Messung der Entropiezunahme:



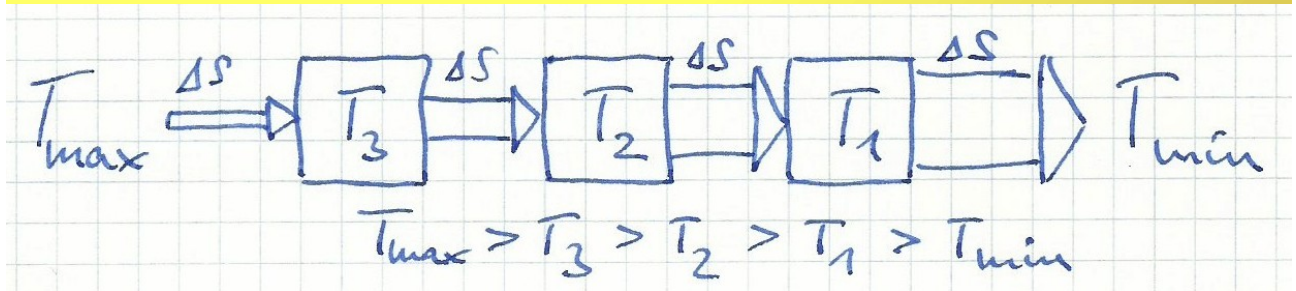
Prinzip:

Entropie fließt

vom heißen Wasser durch

Wärmeleiter-Peltierelement-Wärmeleiter-Peltierelement-Wärmeleiter

zum kalten Wasser



Schlussfolgerung aus der Entropiezunahme:

Der Vorgang ist irreversibel, weil Entropie produziert wurde, das heiße Wasser kann nicht mehr auf die Ausgangstemperatur gebracht werden (ohne zusätzlichen Energieaufwand).

Kürzeste Formulierung des Zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik: $dS \geq 0$

Beschrieben wird „nur“ die „halbe Erhaltungsgröße“ Entropie.

(Vergleiche: Die drei Gesetze von Newton beschreiben „nur“ die Impulserhaltung)

Nebenbei:

Impliziert ist damit auch die Richtung der Zeit:

Ordnung von Bildern einer abbrennenden Kerze - ein Zustand höherer Entropie ist später.

4. Anwendung zur Beurteilung von Prozessen:

4.1 Feuerungen sollten Entropie bei einer möglichst hohen Temperatur erzeugen, denn bei gleicher Prozessleistung muss bei höherer Temperatur weniger Entropie produziert werden, dann muss auch weniger am Ende abgeführt werden.

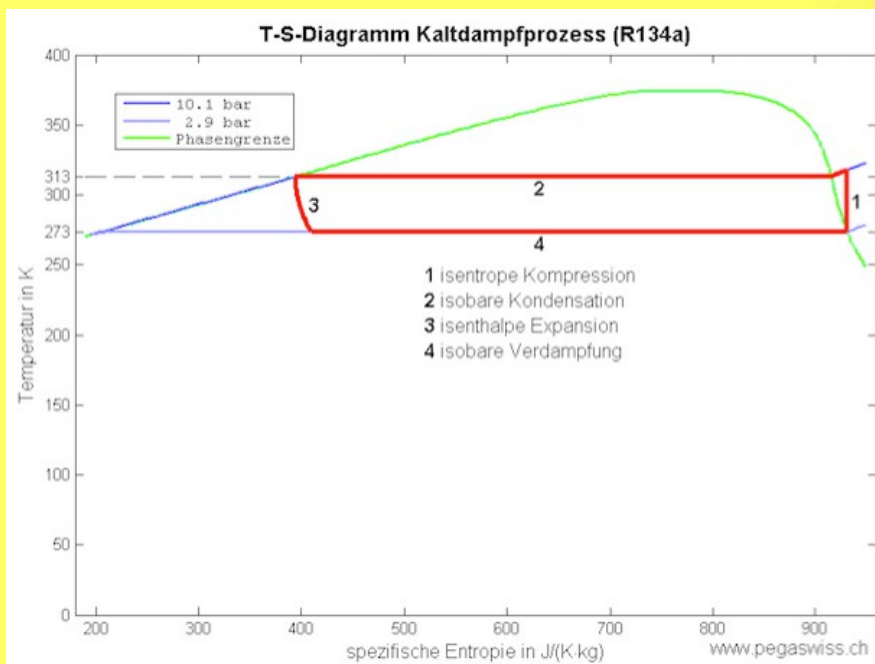
Energiewert der Entropie bei der Erzeugung in der Feuerung: $dE = dST_{\max}$

Energiewert der Entropie bei der Abgabe in die Umgebung: $dE = dST_{\text{amb}}$ - Verlust $\sim dS$

4.2 Brennstoffzellen laden Energie direkt von chemischen Trägern auf Ladungen um, Entropie für einen Zwischenstromkreis muss nicht produziert werden.

4.3 Zum Heizen sollte Entropie gepumpt statt hergestellt werden.

Versuchsaufbau Wärmepumpe, Idealer Kreisprozess bei einem bestimmten Kältemittel.



Leistungsziffer einer idealen Wärmepumpe: $\epsilon = \frac{\Delta S \cdot T_{\text{Abgabe}}}{\Delta S \cdot \Delta T} = \frac{T_{\text{Abgabe}}}{\Delta T}$

Für Flächenheizungen ergibt sich etwa 10, real eher die Hälfte, aber das heißt, dass die von der Wärmepumpe abgegebene Prozessleistung etwa fünf mal so groß ist, wie die aufgenommene, zu bezahlende Prozessleistung.

4.4 Wirkungsgrad: Vergleich Flusskraftwerk - Wärmekraftmaschine

Innstufe Feldkirchen, Gemeinde Schechen:

mittlere Höhen: ca. 435m vorher ca. 425m nachher

Carnot-Wirkungsgrad des Kraftwerkes: $\eta_c = 1 - (425/435) = 2,3\%$

Das gleiche Kraftwerk fast auf Meereshöhe

hätte einen Wirkungsgrad von $\eta_c = 1 - (1/11) = 91\%$

Dabei tut man vor allem Sadi Carnot Unrecht, von dem das Beispiel stammt, genau das wollte er nicht!

4.5 Besser spricht man von der Güte einer Maschine durch den Vergleich des idealen Kreisprozesses im S-T-Diagramm mit dem besten, der zwischen zwei Temperaturen existiert, dem Carnotprozess, einem Rechteck zwischen $T_{\min}$, $S_{\min}$ und $T_{\max}$, $S_{\max}$.
Leider kann ein solcher Motor nicht gebaut werden.

Welcher Anteil der möglichen Fläche kann genutzt werden?

Beispiele:

Einfacher Dampfturbinenprozess: Die Fläche ist etwa ein Dreieck - halbe Fläche des Carnot-Rechteckes.

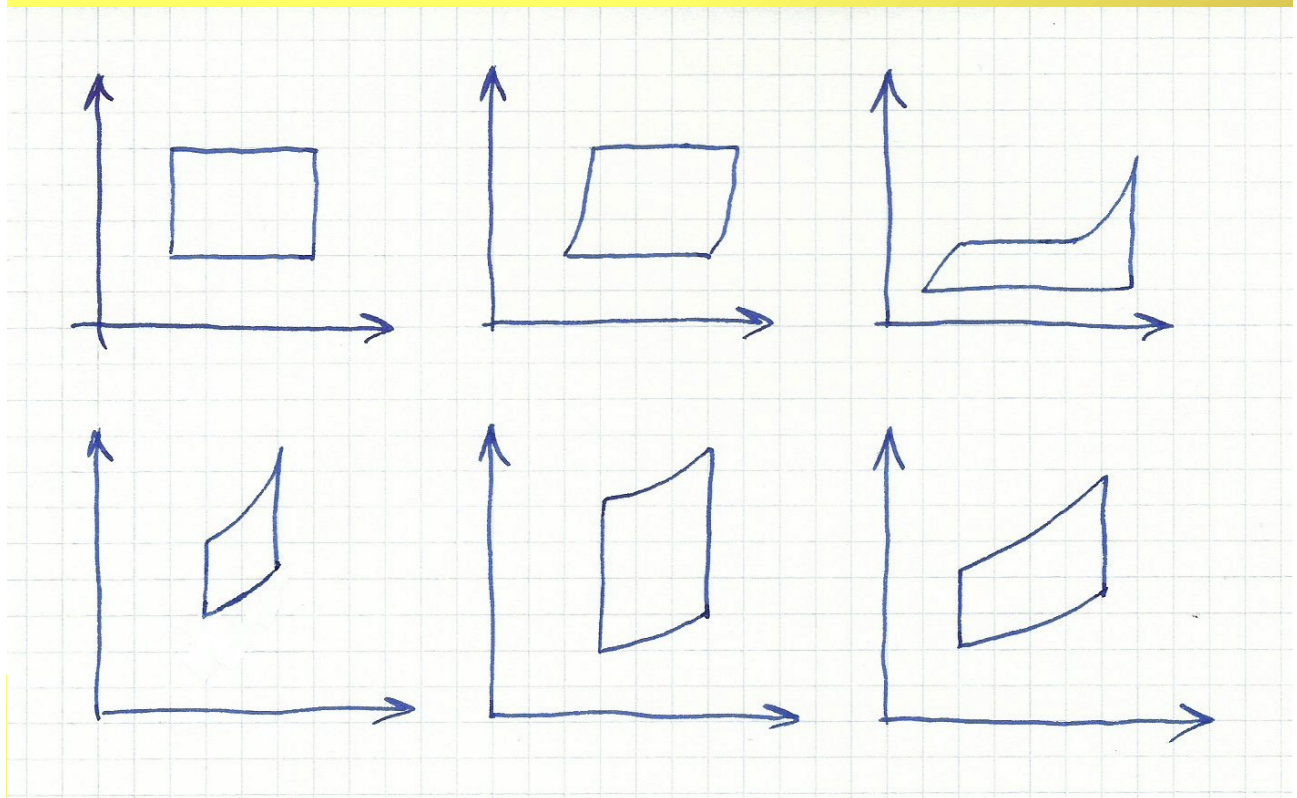
Durch das Prinzip ist nur eine Güte von maximal 0,5 möglich.

Stirlingmotor: Die Fläche ist durch Scherung gleich der Rechteckfläche.

Durch das Prinzip ist eine Güte von 1 möglich! Der Motor läuft schon zwischen kleinen Temperaturdifferenzen, dadurch ist aber der Carnotwirkungsgrad klein.

Das sagt aber nichts über die Effizienz des Motors aus - siehe Wasserkraftwerk.

Ideale Kreisprozesse: Skizzen von Carnot, Stirling, Dampfturbine, Otto, Diesel, Joule
alle T über S qualitativ



Quellen:

Karlsruher Physikkurs <http://www.physikdidaktik.uni-karlsruhe.de/index.html>
von Friedrich Herrmann

Neudarstellung der Wärmelehre, Georg Job
<http://www.job-stiftung.de/index.php?neudarstellung-der-waermelehre>

Systemphysik <http://systemdesign.ch/wiki/Hauptseite>
und
Pegaswiss <http://www.pegaswiss.ch/>
von Werner Maurer

Handreichung des Studienseminars Rheinland-Pfalz
[http://www.josefleisen.de/uploads2/03 Fachdidaktik Physik/01 Handreichung Energie und Entropie.pdf](http://www.josefleisen.de/uploads2/03_Fachdidaktik_Physik/01_Handreicherung_Energie_und_Entropie.pdf)

Dieter Plappert, Studienseminar Freiburg <http://plappert-freiburg.de/>