

2 Annäherung an einen Begriff: Was ist Entropie?

Was liegt näher, als im vorliegenden Zusammenhang zu fragen „Was ist Entropie?“ Ingenieure sind es gewöhnt, solcherart direkte und vermeintlich zielführende Fragen zu stellen. Sie erwarten dann Antworten der Art „Entropie ist ...“. Wenn nun dieses ... ein bestimmter Begriff oder einfacher Sachverhalt wäre, so würde „Entropie“ nur ein anderes Wort für einen bereits bekannten und klar umrissenen Sachverhalt sein. Dies ist aber nicht der Fall, weil sich hinter dem Begriff *Entropie* vielmehr ein physikalisches Konzept mit sehr vielen Facetten verbirgt, das nicht in einen anderen Begriff „übersetzt“, sondern nur in seiner Breite und Bedeutung in den unterschiedlichsten physikalischen Situationen erklärt werden kann. Diese Erklärung, bzw. die Aufnahme dessen, was im Zusammenhang mit der Entropie vermittelt werden kann und muss, ist ein Prozess, genauer ein *Lernprozess*.

In diesem Lernprozess geht es nicht darum, eine neue Vokabel zu lernen, sondern ein physikalisches Konzept sowie das dahinter stehende Prinzip zu verstehen und damit zu verinnerlichen. Solche Lernprozesse sind wir durchaus gewöhnt, weil wir z.B. mit dem Begriff der *Energie* auch erst nach einem langen Prozess des Umgangs mit diesem Begriff eine bestimmte Vorstellung damit verbinden. Nur, dieser Lernprozess hat im Falle der *Energie* sehr früh begonnen, weil er offensichtlich anders als dies bei der Entropie der Fall ist, einen Begriff betrifft, der für die unmittelbare Bewältigung unseres Alltags unerlässlich ist. Zumindest im Alltag kommen wir aber offensichtlich gut ohne den Entropie-Begriff zurecht. Dies heißt nicht, dass er überflüssig ist, sondern zunächst nur, dass er quasi als ein „Begriff höherer Ordnung“ erst gebraucht wird, wenn bestimmte spezielle Aspekte ins Spiel kommen, die erst bei einer gründlichen Durchdringung eines physikalischen Problems auftreten. In diesem Sinne ist der Energie-Begriff erforderlich, wenn wir z.B. verstehen wollen, wie elektrische Energie gewonnen werden kann, der Entropie-Begriff kommt ins Spiel, wenn wir verstehen wollen, warum man verschiedene Energieformen nicht beliebig ineinander umwandeln kann.

Die vorhergehenden Ausführungen machen deutlich, dass folgende Aussage, die in Bezug auf die Entropie bisweilen getroffen wird, absolut nicht zutrifft: „Versuchen Sie nicht, sich eine Vorstellung von der Größe Entropie zu machen, denn jede Vorstellung, die Sie davon haben, ist mit Sicherheit falsch“. Das klingt vermeintlich gut, geht aber vollständig am eigentlichen Problem vorbei! Ganz im Gegenteil geht es darum, sich das Verständnis für die Größe Entropie in einem gründlichen Lernprozess so anzueignen, dass es sinnvoll eingesetzt werden kann, um die physikalischen Aussagen nutzen zu können, die mit der Entropie in einer

bestimmten physikalischen Situation verbunden sind, s. dazu auch Herwig (2000, 2010).

2.1 Die Bedeutung der Entropie in technischen Fragestellungen

Ohne an dieser Stelle bereits auf konkrete Fragestellungen einzugehen, können ganz allgemein drei Felder ausgemacht werden, in denen mit Hilfe der Entropie wichtige und physikalisch weitreichende Aussagen möglich sind, die auf anderem Wege nur ansatzweise gewonnen werden könnten. Diese drei Felder werden in den nachfolgenden Ausführungen in jeweils eigenen Abschnitten abgehandelt und machen den Hauptteil des vorliegenden Buches aus. Sie sollen an dieser Stelle mit einer jeweiligen Kurzbezeichnung benannt werden:

- **Entropie und konzeptionelle Überlegungen** (Teil A, S. 37)

Dies bezieht sich darauf, dass unter Berücksichtigung der Entropie zunächst idealisierte (z.B. reversible) Prozesse identifiziert bzw. entworfen werden können. Anschließend ist es dann möglich, reale Prozesse in Relation zu diesen idealisierten Prozessen einzuordnen und zu bewerten.

- **Entropie und die Bestimmung von Verlusten** (Teil B, S. 65)

Mit Hilfe der Entropie können „Verluste“ in Prozessen unterschiedlichster Art zunächst eindeutig identifiziert und anschließend in konkreten Prozessen auch bestimmt werden. Dies geschieht in der Regel auf der Basis einer genauen numerischen Berechnung der Prozesse. Im Rahmen solcher CFD-Lösungen (CFD: Computational Fluid Dynamics) gelingt es, die Produktion von Entropie entweder durch die Integration lokaler Werte oder durch eine entsprechende globale Bilanz zu bestimmen, und anschließend daraus Aussagen über die „Verluste“ abzuleiten.

- **Entropie und die Bewertung und Optimierung von Prozessen** (Teil C, S. 139)

Bei dem Versuch, technische Prozesse zu verbessern, tritt häufig die Situation auf, dass die dafür vorgesehenen Maßnahmen mit „Nebenwirkungen“ behaftet sind, d.h. dass bestimmte Teilaspekte des Gesamtprozesses wie beabsichtigt verbessert werden, gleichzeitig aber auch andere, unbeabsichtigte Nebeneffekte auftreten, die sich auf den Gesamtprozess u.U. negativ auswirken. Dann muss entschieden werden, ob sich die Maßnahme insgesamt „lohnt“. Dies setzt aber voraus, dass sowohl die Teilprozesse als auch der Gesamtprozess nach sinnvoll definierten Kriterien bewertet werden können. Mit Hilfe der Entropie können in diesem Zusammenhang aussagekräftige Bewertungskriterien entwickelt werden.

Diese Bewertungskriterien können dann auch dazu verwendet werden, die betrachteten Prozesse bzgl. der damit beschriebenen Aspekte zu optimieren.

2.2 Energie, Arbeit, Wärme und Entropie

Technische Prozesse laufen in räumlich begrenzten Gebieten ab, die sinnvoll im Sinne von Kontrollräumen gegenüber der Umgebung oder anderen (Teil-) Systemen abgegrenzt werden können. Bezüglich dieser Kontrollräume können dann Bilanzen der Masse, der Energie usw. aufgestellt werden, mit denen es möglich ist, den Zustand des Systems wie auch seine Veränderungen zu beschreiben.

Dabei muss in einer thermodynamischen Betrachtung technischer Prozesse grundsätzlich und sorgfältig nach sog. *Zustandsgrößen* und *Prozessgrößen* unterschieden werden. Die Namen sind durchaus passend gewählt:

- *Zustandsgrößen* dienen der Charakterisierung des Systemzustandes nach den unterschiedlichen physikalischen Aspekten. Dazu zählen z.B. der Druck, die Temperatur, die Energie und das spezifische Volumen.
- *Prozessgrößen* dienen der Charakterisierung von Änderungen des Systemzustandes aufgrund verschiedener physikalischer Möglichkeiten, solche Veränderungen herbeizuführen. Dazu zählen z.B. die Veränderung des spezifischen Volumens durch die Leistung von Volumenänderungsarbeit, aber auch die Veränderung der Temperatur durch eine Wärmeübertragung.

Eine zentrale Bilanz energietechnischer Prozesse ist die Energiebilanz auf der Basis des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik. Dieser besagt, dass die sog. thermodynamische Gesamtenergie (als Summe aus mechanischer und thermischer Teilenergie, s. dazu das spätere Kap. 3.3) eine Erhaltungsgröße darstellt, also weder erzeugt noch vernichtet werden kann¹.

Bezogen auf ein thermodynamisches System, das durch seine Kontrollraumgrenzen gegenüber der Umgebung (oder einem anderen System) abgegrenzt ist, ergibt sich die in Abb. 2.1 skizzierte Situation.

Im Sinne von Zustandsgrößen gibt es verschiedene Energieformen, die alternativ oder gleichzeitig im System vorliegen können. Im Rahmen der hier behandelten energietechnischen Prozesse sind dies die innere, die kinetische und die potentielle Energie, s. Abb. 2.1.

Im Sinne von Prozessgrößen gibt es drei verschiedene Formen des Energietransportes über die Systemgrenze, die in Abb. 2.1 durch entsprechende Pfeile gekennzeichnet sind. Im Einzelnen sind dies:

- Ein konvektiver Transport von Energie; dieser liegt vor, wenn Materie über die Systemgrenze fließt, weil diese z.B. innere Energie besitzt, die dann „mittransportiert“ wird.
- Ein Energietransport in Form von Wärme; dieser tritt auf, wenn Temperaturunterschiede zwischen dem System und der angrenzenden Umgebung

¹Diese Aussage kann weder bewiesen noch aus einem übergeordneten Satz abgeleitet werden, sondern gilt (im Rahmen der klassischen Mechanik) bis er durch ein Gegenbeispiel widerlegt wird – was bis heute nicht „gelungen“ ist.

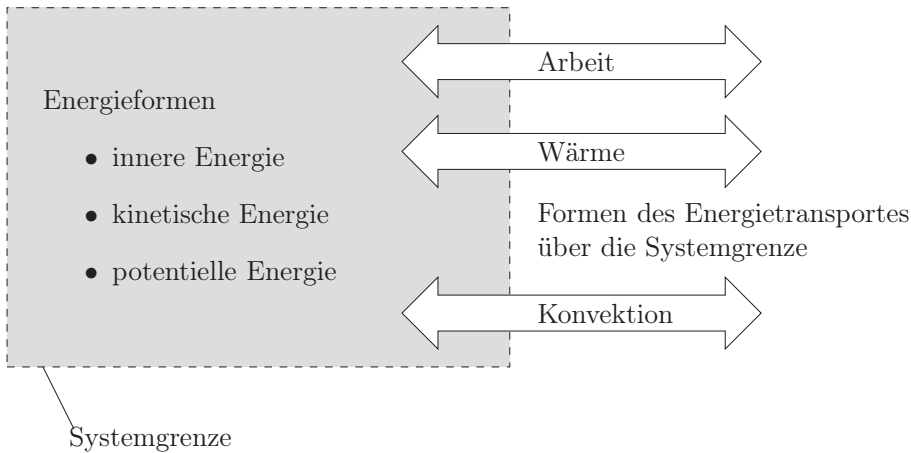


Abbildung 2.1: Energieformen und Formen des Energietransportes über die Systemgrenze (Kontrollraumgrenze)

bestehen (und die Systemgrenze nicht thermisch isoliert, also nicht adiabatisch ist).

- Ein Energietransport in Form von Arbeit; dieser tritt auf, wenn mechanische oder elektrische Effekte im System zu einer Veränderung der darin gespeicherten Energie führen.

Eine wichtige Frage ist nun, wie sich die Entropie, die selbst eine Zustandsgröße ist, in diesem Zusammenhang verhält. Dazu wird in Abb. 2.2 das Schema aus Abb. 2.1 auf die Entropie angewandt. Dies stellt zwar einen Vorgriff auf Details im Zusammenhang mit der Entropie dar, die erst im Folgenden genauer erläutert werden, gibt aber vielleicht doch schon ein gewisses „Gefühl“ für die Größe Entropie.

Es ist sehr aufschlussreich, sich den Charakter der beiden physikalischen Größen Energie und Entropie durch die Betrachtung ihrer gemeinsamen und ihrer unterschiedlichen Eigenschaften zu vergegenwärtigen:

- Beide Größen sind (thermodynamische) Zustandsgrößen und werden damit über die Systemgrenze transportiert, wenn dort ein Transport von Materie vorliegt.
- Während Energie im System in verschiedenen Formen auftreten kann, gibt es nur eine Form von Entropie.
- Während die Energie eine Erhaltungsgröße ist, kann Entropie im System erzeugt (aber nicht vernichtet) werden.
- Während ein Energietransport in Form von Wärme gleichzeitig auch einen Transport von Entropie bedeutet, ist dies bei einem Energietransport in

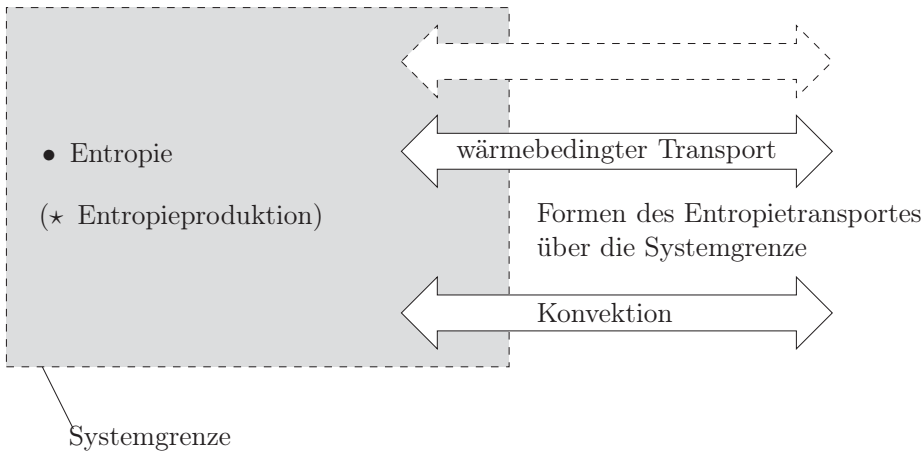


Abbildung 2.2: Entropie, ihre Produktion und Formen des Entropietransportes über die Systemgrenze

Form von Arbeit nicht der Fall; diese Form stellt damit einen „entropielosen“ Energietransport dar.

2.3 Entropie: Eine Zustandsgröße in thermodynamischen Systemen

Thermodynamische Systeme werden von materiellen Stoffen gebildet, deren Zustände durch stoffspezifische sog. *Zustandsgleichungen* als Funktion sinnvoll gewählter, unabhängiger Parameter beschrieben werden.

Eine der Zustandsgrößen materieller Stoffe und damit auch von Systemen, die von diesen Stoffen gebildet werden, ist die *Entropie*.

Definition: Entropie S

Jeder materielle Stoff besitzt eine extensive, d.h. zu seiner Masse proportionale, Zustandsgröße Entropie S . Die Einheit der Entropie ist J/K. Konkrete Zahlenwerte der Entropie folgen entweder aus der Entropie-Zustandsgleichung des Stoffes oder aus seiner Fundamentalgleichung.

Damit ist ein Stoff bzw. ein aus diesem Stoff gebildetes System in seinem Zustand durch seine Entropie S genauso bzgl. einiger Teilaspekte charakterisiert, wie dies durch weitere Zustandsgrößen, wie z.B. den Druck p , die Temperatur T oder das spezifische Volumen v der Fall ist. Die entscheidende Frage ist nun, welche Teilaspekte durch die Entropie beschrieben werden, weil dies unmittelbar zum Verständnis dieser Größe beiträgt.

Bevor dies näher erörtert wird, soll erläutert werden, dass die Größe Entropie einen anderen Charakter besitzt als die übrigen Zustandsgrößen. Dies wird schon daran deutlich, dass es keine Möglichkeit gibt, die Entropie S direkt zu messen.

Damit ist gemeint, dass es keinen Messfühler bzw. Sensor gibt, der mit dem Stoff in Kontakt gebracht, unmittelbar dessen Entropie anzeigen könnte, wie dies z.B. bei einem Thermometer für die Temperatur oder einen Drucksensor für Druck der Fall ist.

Konkrete Zahlenwerte der Entropie eines Stoffes müssen indirekt bestimmt werden, indem diejenigen Zustandsgrößen gemessen werden, die als unabhängige Parameter in der Zustandsgleichung für die Entropie vorkommen. Diese Zustandsgleichungen wiederum sind durch vorgeschaltete Überlegungen zur Entropie entwickelt und als Funktion messbarer Größen formuliert worden. Da Entropie nicht direkt messbar ist, besitzen wir auch keinerlei körperliche Sensorik, die uns zumindest ansatzweise ein „Gefühl“ für die Größe Entropie vermitteln könnte, wiederum anders als dies bzgl. des Druckes und der Temperatur der Fall ist.

Damit besitzt die Entropie den Charakter einer eher abstrakten Größe, was letztlich aber nur Ausdruck der zuvor beschriebenen Tatsache ist, dass wir Entropie nicht direkt messen oder „fühlen“ können.

2.4 Entropie: Ein Maß für den strukturellen Zustand eines Stoffes im System

Als eine von mehreren Zustandsgrößen eines Systems charakterisiert die Entropie dieses bzgl. bestimmter Teilaspekte.

Die entscheidende Aussage der Entropie zum Systemzustand ist eine quantitative Beschreibung des „Ordnungszustandes“ in dem Sinne, dass verschiedene Ordnungszustände in eine bestimmte, durch die Entropie festgelegte Reihenfolge gebracht werden können. Dabei ist der Ordnungszustand eines Stoffes bzw. Systems zunächst noch nicht definiert. An dieser Stelle ist es ausreichend und hilfreich, ihn zunächst nur qualitativ mit der Wahrscheinlichkeit seines Auftretens in Verbindung zu bringen. Da ein Stoff bzw. System aus einzelnen Elementen (Atomen, Molekülen) besteht, entspricht deren Anordnung zueinander einem bestimmten Ordnungszustand. Die Wahrscheinlichkeit von Ordnungszuständen kommt ins Spiel, weil unterschiedliche konkrete Realisierungen (sog. Mikrozustände) ein und demselben Ordnungszustand (einem sog. Makrozustand) entsprechen können. Ein bestimmter Ordnungszustand (Makrozustand) ist damit umso wahrscheinlicher, je mehr unterschiedliche Realisierungen (Mikrozustände) ihm entsprechen. Diese Zusammenhänge werden wesentlich durch die Größe Entropie erfasst, so dass die Entropie als eine „strukturbeschreibende Größe“ bezeichnet werden kann.

Der zuvor skizzierte Zusammenhang von konkreten Realisierungen, Wahrscheinlichkeiten von Ordnungszuständen und Entropie könnte vermuten lassen, dass damit eine konkrete, anwendbare „Zählvorschrift“ eingeführt wird, die letztlich auf Zahlenwerte von S führt. Dies kann deshalb nicht der Fall sein, weil die Anzahl von Molekülen in einem realen System so unvorstellbar groß ist, dass sich jegliche Anwendung einer Zählvorschrift verbietet. Genau deshalb wird die makroskopische Größe Entropie eingeführt, die ein Äquivalent für Strukturaussagen auf der

Ebene der einzelnen Elementarteilchen-Anordnungen darstellt. Es bleibt aber der prinzipielle Zusammenhang zwischen Mikro- und Makrozuständen, der im nachfolgenden Beispiel 1 für eine sehr kleine Anzahl von Elementarteilchen erläutert wird.

Damit kann zunächst festgehalten werden, dass mit der Entropie S eine physikalische Größe existiert, die ein Maß für den „Strukturierungszustand“ eines Stoffes im Sinne des oben skizzierten Ordnungszustandes darstellt.

Vor dem Hintergrund unterschiedlicher Wahrscheinlichkeiten von bestimmten Ordnungszuständen liegt es nahe, Überlegungen zur Erreichbarkeit bestimmter Zustände, bzw. wiederum der Wahrscheinlichkeiten davon, anzustellen. Dies hat auf der Ebene der Entropie zur Folge, dass weniger ihr Absolutwert interessiert, als Veränderungen der Entropie bis hin zu Aussagen, dass bestimmte Veränderungen nicht möglich sind, weil Stoffe bzw. Systeme unter bestimmten Bedingungen nur wahrscheinlichere Zustände erreichen können.

Weiterführende Betrachtungen führen auf einen mathematisch formulierbaren Zusammenhang zwischen der Entropie S und der Wahrscheinlichkeit W eines bestimmten Systemzustandes. Er lautet

$$S = k \ln W \quad (2.1)$$

mit k als der sog. *Boltzmann-Konstanten* $k = 1,381 \times 10^{-23} \text{ J/K}$, die in vielen physikalischen Gesetzmäßigkeiten auftritt. Sie ist so eng mit dem Physiker Ludwig Boltzmann (1844-1906) verbunden, dass Gleichung (2.1) als $S = k \log W$ sogar auf seinem Grabstein zu finden ist, wie Abbildung 2.3 zeigt.

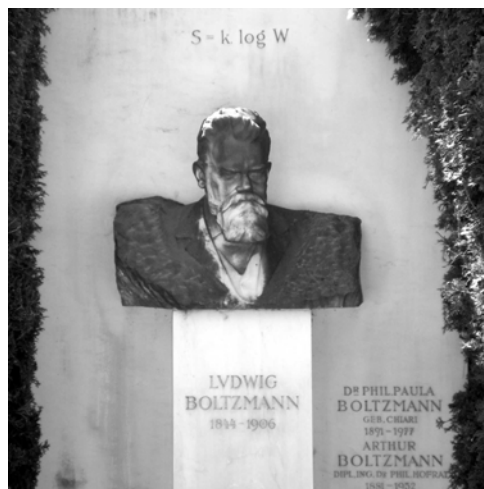


Abbildung 2.3: Grabstein von Ludwig Boltzmann auf dem Wiener Zentralfriedhof;
Quelle: B. Schmandt

Wenn die Entropie als „normale“ Zustandsgröße behandelt wird, so ist der zuvor skizzierte Zusammenhang zum Ordnungszustand eines betrachteten Systems nicht mehr unmittelbar erkennbar, er bleibt aber der Teilaspekt in der Charakterisierung eines Stoffes bzw. eines Systems, der durch die Variable Entropie S abgedeckt wird. Es sollte deshalb auch nicht verwundern, dass die Entropie

- eine entscheidende Rolle bei der generellen Charakterisierung von *Prozessen* spielt, bei denen letztlich immer der Ordnungszustand in einem System verändert wird,
- im Zusammenhang mit der Frage auftaucht, wann ein *thermodynamischer Gleichgewichtszustand* erreicht ist, der unmittelbar mit dem Ordnungszustand eines Systems zu tun hat.

Stets ist die Entropie das makroskopische Äquivalent einer Betrachtungsweise, die ein System in ihren molekularen Bestandteilen analysieren müsste, um daraus auf seinen Ordnungszustand zu schließen, der eine wichtige physikalische Eigenschaft darstellt.

Beispiel 1: Mikro- und Makrozustände eines Systems

In diesem Beispiel wird gezeigt, wie aus einfachen Überlegungen zur Verteilung von Molekülen in einem System Aussagen zu seiner Entropie abgeleitet werden können.

Zur Erläuterung des Zusammenhanges von Mikro- und Makrozuständen soll ein System betrachtet werden, das aus zwei räumlich benachbarten Hälften besteht und in dem sich zwei Moleküle eines Stoffes befinden. Diese Moleküle sind einzeln identifizierbar und sollen durch die Symbole $\bigcirc$ und $\square$ gekennzeichnet werden.

Abbildung 2.4 zeigt die vier Möglichkeiten, wie die beiden Moleküle in jeweils einer Hälfte des Systems auftreten können. Dies sind die vier verschiedenen Mikrozustände Mi-1 bis Mi-4.

Für die Kennzeichnung eines Makrozustandes geht die „Individualität“ der Moleküle verloren und es zählt nur noch, wie viele Moleküle sich in jeder Hälfte

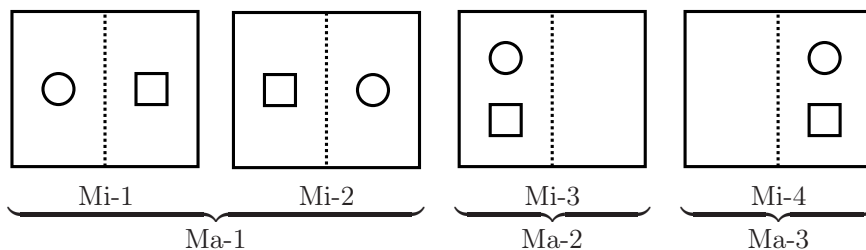


Abbildung 2.4: Mikro- und Makrozustände eines Systems bestehend aus zwei Molekülen

befinden. Damit stellen aber die beiden Mikrozustände Mi-1 und Mi-2 denselben Makrozustand Ma-1 dar. Da dieser im Gegensatz zu den weiteren Makrozuständen Ma-2 und Ma-3, die jeweils genau einem Mikrozustand entsprechen, aus zwei Mikrozuständen hervorgehen kann, hat sein Auftreten eine höhere Wahrscheinlichkeit, somit ist auch seine Entropie größer. Dies bezieht sich auf eine Situation, in der die einzelnen Moleküle unabhängig voneinander zufällig im System auf der rechten oder linken Seite vorkommen. Mit der Wahrscheinlichkeit von Makrozuständen kommt dann die makroskopische Größe Entropie ins Spiel.

Diese Überlegungen können auf immer mehr Moleküle im System ausgeweitet werden und führen für eine sehr große Anzahl von Molekülen mit Hilfe von Grenzwertbetrachtungen auf die Beziehung (2.1), die einen direkten Zusammenhang zwischen der Entropie und der Wahrscheinlichkeit von Makrozuständen herstellt.

2.5 Entropieänderungen: Transport und Produktion

Die vielleicht wichtigste Eigenschaft der Entropie, mit der sie eine innere Gesetzmäßigkeit grundsätzlich aller Prozesse zum Ausdruck bringt, ist die Tatsache, dass Entropie nicht vernichtet werden kann. Dies folgt vor dem Hintergrund von Zustandswahrscheinlichkeiten daraus, dass sich Systeme von sich aus, d.h. ohne externe Eingriffe, stets in Richtung wahrscheinlicherer Zustände entwickeln. „Un-gesteuerte“ reale Prozesse jeglicher Art verlaufen stets so, dass die den Ordnungszustand charakterisierende Größe Entropie dabei zunimmt. Dies ist, wie erwähnt, Ausdruck der Tatsache, dass Systeme sich stets in Richtung wahrscheinlicherer Zustände entwickeln. Wenn Prozesse aber nicht „von selbst ablaufen“, sondern auf bestimmte Weise gezielt beeinflusst werden, kann die Entropie dabei aber durchaus abnehmen. Dies kann dann als „Transport von Entropie aus dem System“ interpretiert werden. Bei entsprechenden Entropiebilanzen ist deshalb sorgfältig nach *Entropieänderungen aufgrund von Transportprozessen* und *Entropieproduktion* zu unterscheiden. So kann die Entropie in einem System z.B. abnehmen, wenn ein Stofftransport aus dem System heraus erfolgt. Da die Entropie als extensive Zustandsgröße quasi „an den Stoff gebunden ist“, findet mit dem Stofftransport dann gleichzeitig auch ein Entropietransport statt.

Eine weitere, zunächst weniger anschauliche Art, die Entropie in einem System zu reduzieren, besteht darin, Energie in Form von Wärme aus einem System heraus zu transportieren, da ein Wärmestrom stets von einem Entropiestrom begleitet wird.

Entropieproduktion und *Entropieänderung aufgrund von Transportprozessen* sind dadurch gegeneinander abgegrenzt, dass nur die Entropieproduktion ein im thermodynamischen Sinne irreversibler Vorgang ist, transportbedingte Änderungen von Entropie zunächst aber reversibel verlaufen. Nur wenn dabei gleichzeitig noch Entropieproduktion auftritt, sind solche Transportprozesse ebenfalls (bis zu einem gewissen Grad) irreversibel.

Definition: Formen der Entropieänderung dS

- Für die Entropieproduktion (Index: pro) gilt:

$$d_{\text{pro}}S \geq 0 \quad (2.2)$$

Es handelt sich um irreversible Vorgänge, wenn $d_{\text{pro}}S > 0$ gilt. Im Grenzfall $d_{\text{pro}}S = 0$ liegt ein reversibler Prozess vor.

- Für die Entropieänderung aufgrund von Transportprozessen (Index: trans) gilt:

$$d_{\text{trans}}S \gtrless 0 \quad (2.3)$$

Es handelt sich bei idealisierten Transportprozessen um reversible und bei realen Transportprozessen um teilweise irreversible Vorgänge. Der irreversible Aspekt kann formal mit $d_{\text{pro}}S$ dargestellt werden.

Die Schreibweise z.B. als $d_{\text{pro}}S$ und nicht dS_{pro} soll zum Ausdruck bringen, dass es sich um eine bestimmte Art der Entropieänderung (hier: Entropieproduktion) handelt und dass es nicht etwa unterschiedliche Arten von Entropie gibt.

2.6 Entropie und Umgebungszustand

Die Entropie als eine den Ordnungszustand eines Systems charakterisierende Größe ist eine absolute Größe. Da aber häufig nur Entropieunterschiede interessieren, kann die Entropie von einem bestimmten Bezugsniveau aus gezählt werden, das bei einer Differenzbildung schließlich wieder „herausfällt“. Ein solches Bezugsniveau kann prinzipiell beliebig gewählt werden, ohne dass physikalische Argumente für ein bestimmtes Bezugsniveau sprechen würden.

Es gibt aber einen anderen Aspekt, der indirekt mit der Entropie zu tun hat und sich darauf bezieht, wie *Energie* bewertet werden kann. Die Tatsache, dass Energie nicht beliebig zwischen verschiedenen Formen wechseln bzw. nicht in beliebige Formen umgewandelt werden kann, ist letztlich darauf zurückzuführen, dass anderenfalls Entropie vernichtet würde. Diesem Aspekt kann man sehr anschaulich dadurch Rechnung tragen, dass Energie grundsätzlich in zwei Anteile aufgespalten wird, in einen „wertvollen“ und einen „nutzlosen“. Diese beiden Kategorien beziehen sich auf die Umwandelbarkeit. Diese wiederum muss anhand von prinzipiell durchführbaren Prozessen ermittelt werden. Diese Prozesse laufen in einer bestimmten *thermodynamischen Umgebung* (Druck, Temperatur, ...) ab, was einen prozessentscheidenden Einfluss hat. Aus diesem Grunde können Aussagen zu den beiden Anteilen von Energien (wertvoll / nutzlos) nur in Bezug auf einen

bestimmten Umgebungszustand getroffen werden. Die beiden genannten Anteile werden als *Exergie* und *Anergie* bezeichnet.

Für eine widerspruchsfreie Definition „wertvoller“ und „nutzloser“ Energieanteile muss der Begriff der thermodynamischen Umgebung aber zunächst selbst definiert werden.

Definition: thermodynamische Umgebung

Die thermodynamische Umgebung ist ein unendlich großes, ruhendes Gleichgewichtssystem (thermisches, mechanisches, stoffliches und chemisches Gleichgewicht), dessen intensive Zustandsgrößen auch bei Aufnahme oder Abgabe von Energie und Materie unverändert bleiben. Sie stellt ein Referenzsystem für thermodynamische Systeme dar, die mit ihr in Kontakt gebracht werden.

Die thermodynamische Umgebung ist damit eine Modellvorstellung, die eine real existierende, an einem bestimmten Ort vorhandene Umgebung approximieren kann. Sie stellt ein unbegrenztes Reservoir für Materie, Energie und Entropie dar. Ihre chemische Zusammensetzung spielt nur dann eine Rolle, wenn Materie mit ihr ausgetauscht wird. Ist dies nicht der Fall, so ist sie durch die Angabe eines Druckes p_U und einer Temperatur T_U hinreichend beschrieben. *Exergie* und *Anergie* werden nun bezogen auf diesen Umgebungszustand wie folgt definiert.

Definition: Exergie, Anergie

Exergie: Derjenige Energieanteil, der ohne Einschränkungen bei einem bestimmten thermodynamischen Umgebungszustand in jede andere Energieform umgewandelt werden kann. Symbol: E^E

Anergie: Energieanteil, der nicht Exergie ist. Symbol: E^A

Eine andere Definition von *Exergie*, die ausnutzt, dass *Arbeit* eine Form des Energietransportes über eine Systemgrenze ist, bei der die Entropie unverändert bleibt, lautet: Exergie ist der Anteil der Energie, der maximal in Form von Arbeit in einem gedachten Prozess genutzt werden kann, an dessen Ende ein Gleichgewicht mit der Umgebung herrscht. Diese Definition führt dazu, dass Exergie im englischsprachigen Raum auch als *available work* bezeichnet wird, s. dazu die nachfolgende Definition der *Arbeitsfähigkeit* der Energie.

Mit dieser Aufteilung von Energie (E) = Exergie (E^E) + Anergie (E^A) können die beiden zuvor eingeführten unterschiedlichen Arten von Entropieänderung gut veranschaulicht werden:

- **Entropieproduktion:**

Exergievernichtung mit entsprechender Anergieerzeugung

- **Entropieänderung aufgrund von Transportprozessen:**
Energietransport ohne (idealisiert, reversibel) bzw. mit teilweiser (real, irreversibel) Exergievernichtung und entsprechender Anergieerzeugung

Diese, sowie generell alle Aussagen zur Exergie / Anergie gelten nicht nur für Energien, sondern auch für Energieströme.

Eine anschauliche Interpretation des Exergieanteils der Energie bzw. eines Energiestroms ist durch den Begriff der *Arbeitsfähigkeit der Energie eines Systems* gegeben.

Definition: Arbeitsfähigkeit der Energie in einem System

Ein System, das sich nicht im Umgebungszustand (charakterisiert durch p_U und T_U) befindet, kann prinzipiell Energie in Form von Arbeit abgeben oder aufnehmen. Die dabei maximal reversibel übertragbare Energie liegt vor, wenn anschließend im System der Umgebungszustand herrscht. Sie wird als *Arbeitsfähigkeit der Energie in einem System* bezeichnet.

Mit dieser Definition können die beiden Begriffe *Exergieanteil der Energie* und *Arbeitsfähigkeit der Energie in einem System* synonym verwendet werden.

Die nachfolgende Tabelle 2.1 enthält die Exergieanteile verschiedener Energieformen und verschiedener Formen des Energietransportes, die sich aus den zuvor genannten Überlegungen ergeben. Dabei sind die Transportgrößen jeweils als *Ströme* angegeben, wobei der Wärmestrom die pro Zeit in Form von Wärme

Tabelle 2.1: Exergieanteile (Kennzeichnung durch $\square^E$)
 $\square_U$: Wert im Umgebungszustand

Energieformen

spezifische kinetische Energie $c^2/2$	reine Exergie
spezifische potentielle Energie $g(z - z_U)$	reine Exergie
spezifische innere Energie u	$u^E = u - u_U - T_U(s - s_U) + p_U(v - v_U)$
spezifische Enthalpie $h = u + pv$	$h^E = h - h_U - T_U(s - s_U)$

Formen des Energietransportes

Wärmestrom $\dot{Q}$	$\dot{Q}^E = \eta_C \dot{Q}$; $\eta_C = 1 - T_U/T$
mechanische Leistung P_{mech}	reiner Exergiestrom
elektrische Leistung P_{el}	reiner Exergiestrom

übertragene Energie darstellt und eine Leistung der pro Zeit in Form von Arbeit übertragenen Energie entspricht.

Im späteren Beispiel 3 wird exemplarisch gezeigt, wie der Exergieanteil u^E der spezifischen inneren Energie bestimmt werden kann.

2.7 Entropie und Exergieverluste

Ein entscheidender Aspekt in realen Prozessen sind die dort auftretenden „Verluste“. Diese sind stets mit einer Entropieproduktion verbunden und stellen gleichzeitig einen Exergieverlust dar. Dabei gilt ein denkbar einfacher Zusammenhang zwischen dem Exergieverlust E_V^E und der produzierten Entropie S_{pro} bzw. zwischen den entsprechenden Strömen $\dot{E}_V^E$ und $\dot{S}_{\text{pro}}$. Dieser ist in der thermodynamischen Literatur als *Gouy–Stodola Theorem*¹ bekannt und lautet

$$\boxed{E_V^E = T_U S_{\text{pro}}} \quad \text{und} \quad \boxed{\dot{E}_V^E = T_U \dot{S}_{\text{pro}}} \quad (2.4)$$

mit

E_V^E	Exergieverlust	in J
$\dot{E}_V^E$	Exergieverlustrate	in W
S_{pro}	Entropieproduktion	in J/K
$\dot{S}_{\text{pro}}$	Entropieproduktionsrate	in W/K
T_U	Umgebungstemperatur	in K

Diese Beziehung unterstreicht noch einmal die Abhängigkeit der Exergie / Anergie vom Umgebungszustand (hier von T_U) im Gegensatz zur absoluten Größe S_{pro} bzw. $\dot{S}_{\text{pro}}$.

2.8 Entropieproduktion und Energieentwertung

Im Zusammenhang mit energietechnischen Prozessen kann die Entropieproduktion bzw. Exergievernichtung anschaulich als eine *Entwertung* der im Prozess beteiligten Energie interpretiert werden. Dies unterstellt eine bestimmte „Wertigkeit“ der Energie, die wiederum durch ihren Exergieanteil charakterisiert ist. Da dieser *Exergieanteil* auch als *Arbeitsfähigkeit der Energie eines Systems* beschrieben werden kann, ergibt sich folgende Definition der Energieentwertung in einem Prozess (Energieübertragungs- oder Energieumwandlungsprozess).

¹benannt nach Louis Georges Gouy (1854-1926) und Aurel Stodola (1859-1942)

Definition: Energieentwertung in einem Prozess

In einem thermodynamischen Prozess findet eine Energieentwertung statt, wenn im Zusammenhang mit einer Energieübertragung und/oder Energieumwandlung eine Entropieproduktion auftritt. Damit führen alle irreversiblen Übertragungs- und/oder Umwandlungsprozesse zwangsläufig zu einer Entwertung der beteiligten Energien. Ein Maß für die Entwertung der Energie E , mit den Exergie- und Anergieanteilen E^E bzw. E^A , ist die während des betrachteten Prozesses eintretende Entropieproduktion S_{pro} oder der damit verbundene Exergieverlust $E_V^E = T_U S_{\text{pro}}$.

Damit sind im weiteren die folgenden drei Begriffe eine gleichwertige Beschreibung im Zusammenhang mit irreversiblen Prozessen:

- Energieentwertung
- Entropieproduktion
- Verminderung der Arbeitsfähigkeit der Energie

Alle drei Begriffe zusammen ermöglichen eine anschauliche Vorstellung bzgl. wichtiger Aspekte von energietechnischen Prozessen, die mit Hilfe der physikalischen Größe *Entropie* exakt beschrieben werden können.

2.9 Entropie und Wärme

Wärme ist aus thermodynamischer Sicht ein Transportvorgang (Transport von innerer Energie über eine Systemgrenze) und damit eine Prozessgröße und nicht etwa eine Zustandsgröße. Deshalb sind z.B. Begriffe wie „Wärmemenge“ oder „Wärmeinhalt“, die eindeutig auf eine Zustandsgröße hinweisen würden, schlicht unsinnig. Um keinerlei Missverständnisse aufkommen zu lassen, sollte statt des Begriffes der *Wärmeübertragung* die Formulierung *Energieübertragung in Form von Wärme* verwendet werden. Vollständig systematisch wird dies, wenn gleichzeitig auch die analoge Formulierung einer *Energieübertragung in Form von Arbeit* eingeführt wird.

Um zu verstehen, wie sich die Entropie eines Systems im Zusammenhang mit der Energieübertragung in Form von Wärme verhält, ist es aufschlussreich, das im Beispiel 2 beschriebene Gedankenexperiment im Detail nachzuvollziehen. Dabei wird einem System dieselbe Energiemenge auf zwei prinzipiell unterschiedlichen Wegen, in Form von Arbeit und in Form von Wärme, zugeführt.

Beispiel 2: Energiezufuhr in Form von Arbeit oder Wärme

In diesem Beispiel wird gezeigt, dass man einem bestimmten Zustand eines Systems nicht ansehen kann, ob dieser durch eine Energieübertragung in Form von Arbeit oder Wärme zustandegekommen ist.

In der Anordnung, die im nachfolgenden Bild skizziert ist, soll dieselbe Energiemenge auf zwei ganz unterschiedlichen Wegen von außen in das System übertragen werden, und zwar:

- in Form von Arbeit über den Antrieb eines Flügelrades (Zustandsänderung $a_0 \rightarrow a_1 \rightarrow a_2$)
- in Form von Wärme über eine im Gefäßboden vorhandene Heizfläche (Zustandsänderung $b_0 \rightarrow b_1$)

Bis auf die Heizfläche im Fall der Energieübertragung in Form von Wärme liegen adiabate Wände vor, d.h. es gilt dort jeweils $\dot{q}_W = 0$.

Zustandsänderung $a_0 \rightarrow a_1 \rightarrow a_2$

In das zylindrische Gefäß ragt ein Flügelrad, mit dem die im Gefäß befindliche Flüssigkeit in Rotation versetzt werden kann. Dazu ist eine Antriebsleistung P_{mech} erforderlich, die von der Zeit t abhängen kann. Wenn diese Leistung über eine Zeitspanne von t_0 bis t_1 wirkt, ist die zum Antrieb aufgebrachte Energie

$$E_{\text{mech}} = \int_{t_0}^{t_1} P_{\text{mech}}(t) dt \quad (2.5)$$

Diese Energie ist anschließend zum Teil in Form von kinetischer Energie im rotierenden Fluid gespeichert. Ein Teil ist aber auch „verloren gegangen“, d.h. durch

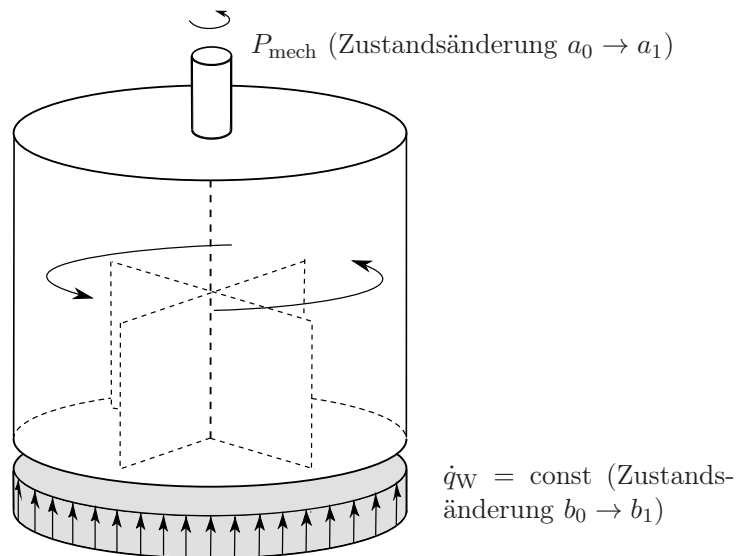


Abbildung 2.5: Zylindrisches Gefäß mit adiabaten Wänden und einem integrierten Flügelrad

die Wirkung von Reibungskräften dissipiert und damit in innere Energie des Systems überführt worden. Als Gedankenexperiment kann man allerdings die Reibungseffekte zunächst ausschalten, so dass E_{mech} vollständig als kinetische Energie im Fluid gespeichert ist. Wenn E_0 die Energie des Systems zu Anfang ist (Zustand a_0 , E_0 ist dann innere Energie auf dem Umgebungstemperatur- und -druckniveau, also reine Anergie), so besitzt das System für $t > t_1$ (Zustand a_1) die Energie $E_0 + E_{\text{mech}}$. Dabei ist E_0 weiterhin Anergie, E_{mech} aber Exergie.

Wenn nun in Gedanken Reibungseffekte wieder eingeschaltet werden, so dissipiert die kinetische Energie mit der Zeit und die Rotationsbewegung kommt zum Erliegen (Zustand a_2 für $t \rightarrow \infty$). Die Energie des Systems ist weiterhin $E_0 + E_{\text{mech}}$, es handelt sich jetzt aber fast ausschließlich um Anergie. Bei dem Dissipationsprozess kommt es zu einer Erwärmung des Fluides auf $T_2 > T_U$, so dass die innere Energie $E_0 + E_{\text{mech}}$ noch einen geringen Exergieanteil besitzt.

Zustandsänderung $b_0 \rightarrow b_1$

Alternativ zur Energieübertragung in Form von Arbeit durch das angetriebene Flügelrad soll dieselbe Energiemenge jetzt als $E_Q (= E_{\text{mech}})$ durch einen Wärmestrom über den Boden des Gefäßes zugeführt werden. Dafür ist die adiabate Randbedingung am Gefäßboden kurzzeitig aufgehoben und es liegt dort für die Zeitspanne von t_0 bis t_1 die Wärmestromdichte $\dot{q}_W$ in W/m^2 vor. Mit der Bodenfläche A gilt

$$E_Q = \int_{t_0}^{t_1} \dot{q}_W A dt \quad (2.6)$$

für die in Form von Wärme zugeführte Energie. Mit $E_Q = E_{\text{mech}}$ stellt sich nach einem Temperatúrausgleich überall im Gefäß die Temperatur T_2 ein (Zustand b_1) und die beiden Endzustände a_2 und b_1 sind identisch.

Vergleich beider Zustandsänderungen

Die zuvor beschriebenen Zustandsänderungen können wie folgt charakterisiert werden:

- $a_0 \rightarrow a_1$: Energieübertragung in Form von Arbeit; keine Veränderung der Entropie im System
- $a_1 \rightarrow a_2$: Dissipationsprozess innerhalb des System; Entropieproduktion im System
- $b_0 \rightarrow b_1$: Energieübertragung in Form von Wärme; Erhöhung der Entropie im System durch einen Transport über die Systemgrenze (reversibler Anteil) und eine anschließende Produktion im Zuge des Temperatúrausgleichs (irreversibler Anteil).

Da mit $a_0 \rightarrow a_1 \rightarrow a_2$ und $b_0 \rightarrow b_1$ derselbe Endzustand $a_2 = b_1$ erreicht wird, entspricht hier der Energieübertragung in Form von Wärme eine Energieübertragung in Form von Arbeit mit nachgeschaltetem Dissipationsprozess. Daran wird deutlich, dass mit der Energieübertragung in Form von Wärme eine Energieform übertragen wird, die offensichtlich zuvor bereits außerhalb des Systems weitgehend „entwertet“ worden war, weil sie nach einem gedachten Dissipationsprozess als innere Energie vorliegt und als solche in Form von Wärme in das System hinein übertragen wird.

Damit sollte nicht verwundern, dass bei einer Energieübertragung in Form von Wärme die Entropie in dem „Zielsystem“ ansteigt, während das bei einer Energieübertragung in Form von Arbeit zunächst nicht der Fall ist. Erst wenn das System die in Form von Arbeit übertragene Exergie nicht als solche speichern (und dann ggf. wieder abgeben) kann, setzt unvermeidlich ein Dissipationsprozess im System ein, bei dem dann Entropie erzeugt wird, weil Exergie in Anergie verwandelt wird.

2.10 Vermeintlich verwandte Begriffe zur Entropie

Im Bereich der Thermofluidodynamik treten einige Begriffe auf, die vom Wortklang oder dem zugehörigen Problemfeld her auf den ersten Blick eine enge Verwandtschaft zum Entropiekonzept suggerieren. Drei solche Begriffe, die Negentropie, die Entransie und die Enstrophie sollen im Folgenden kurz erläutert werden.

2.10.1 Negentropie

Dieser Begriff ist eng mit der Entropie verbunden, aber weit mehr als „negative Entropie“, wie bisweilen als Erläuterung angeführt wird. Er geht auf den Physiker Erwin Schrödinger (1887 – 1961) zurück, der ihn ausführlich in seinem Buch „Was ist Leben?“ (Schrödinger (1944)) erläutert.

Mit diesem Begriff soll erklärt werden, wie und wieso sich (lebende) Systeme mit einem immanent hohen Ordnungsgrad und damit niedriger Entropie in einer chaotischen ungeordneten Umgebung bei damit hoher Entropie herausbilden können. Dieses Entropiedefizit als „Systementropie – Umgebungsentropie“ ist damit eine negative Größe, die von E. Schrödinger mit dem anschaulichen Begriff der *Negentropie* belegt worden ist. Für eine vertiefende Darstellung dieses Sachverhaltes s. z.B. Mahulikar u. Herwig (2009)

2.10.2 Entransie

Es handelt sich um einen Begriff, der vor einigen Jahren von einer Forschergruppe um Prof. Zeng-Yuan Guo an der Tsinghua-Universität in Peking/China eingeführt worden ist. Er soll dazu dienen, das „Wärmeübertragungspotential“ eines Objektes zu charakterisieren, so wie ein elektrischer Kondensator elektrische Ladungen speichert und damit ein *elektrisches Potenzial* besitzt. Im Sinne der Analogie zu elektrischen Systemen wird dabei folgende Entsprechung gesehen:

- Der elektrischen Ladung Q_{ve} in einem Kondensator, gemessen in Coulomb (C), entspricht die „gespeicherte Wärme Q_{vh} “ gemessen in Joule (J).
- Dem elektrischen Potenzial U_{e} , gemessen in Volt (V), entspricht die thermodynamische Temperatur T , gemessen in Kelvin (K).

Deshalb wird analog zur *elektrischen potentiellen Energie in einem Kondensator* $E_{\text{e}} = \frac{1}{2}Q_{\text{ve}}U_{\text{e}}$ die Größe $E_{\text{h}} = \frac{1}{2}Q_{\text{vh}}T$ als sog. *Entransie* eingeführt. Wie ein elektrischer Kondensator, der Ladungen und damit verbunden auch Energie speichert, wird ein Körper als ein thermischer Kondensator angesehen, der thermische Ladungen (Wärme) und damit verbunden ebenfalls Energie speichert. Der Begriff *Entransie* soll dabei die Teilaspekte „Energie“ und „Transfer“ (von Energie) beinhalten.

In einer Reihe von Arbeiten wird dieses Konzept einschließlich der „Entransie-dissipation“ näher ausgeführt, s. z.B. Guo u. a. (2007); Guo u. Chen (2007); Chen u. a. (2011).

Insgesamt kann das Entransie-Konzept aber auch sehr kritisch gesehen werden, angefangen von der fälschlichen Verwendung der Wärme als Zustandsgröße, über die Tatsache, dass die elektrische Größe E_{e} eine Energie darstellt (gemessen in J), die analoge thermische Größe E_{h} aber die Einheit JK besitzt (und damit keine Energie darstellt), bis hin zu dem fehlenden Nachweis, dass mit dem Entransie-Begriff Sachverhalte darstellbar werden, die nicht genauso gut mit den etablierten Größen Entropie und Exergie beschrieben werden könnten.

2.10.3 Enstrophie

Es handelt sich um einen (selten verwendeten Begriff) aus der Strömungsmechanik, mit dem Wirbelstrukturen beschrieben und charakterisiert werden können. Die übliche Definition führt die Enstrophie als lokale Größe in einem Strömungsfeld mit dem Geschwindigkeitsvektor $\vec{v}$ ein. Sie entspricht dem Skalarprodukt des Drehungsvektors

$$\vec{\omega} \equiv \nabla \times \vec{v} \quad (2.7)$$

mit sich selbst, d.h. für die Enstrophie ω^2 gilt

$$\omega^2 \equiv \vec{\omega} \cdot \vec{\omega} \quad (2.8)$$

Gelegentlich wird auch ein Integral über diese Größe als Enstrophie eingeführt. Einen direkten Zusammenhang mit der Entropie gibt es nicht.

Anwendungen dieser Größe findet man in der Turbulenzforschung (s. z.B. Pope (2000)), der Meteorologie (s. z.B. Hantel u. a. (2003)) und bei der Beschreibung von Verbrennungsvorgängen.

Entropie für Ingenieure

Erfolgreich das Entropie-Konzept bei
energietechnischen Fragestellungen anwenden

Herwig, H.; Wenterodt, T.

2012, XIV, 170 S. 57 Abb., Softcover

ISBN: 978-3-8348-1714-3