

Mentorierte Arbeit zum Thema:  
Entropie und ihr Extremalprinzip

Autor: Ben Hambrecht  
Betreuer: Prof. Andreas Vaterlaus, Dr. Guillaume Schiltz

12. Oktober 2013

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Fachwissenschaftlicher Hintergrund</b>	<b>4</b>
2.1	Thermodynamik im Strom-Antrieb-Modell . . . . .	4
2.2	Das Extremalprinzip der Entropie . . . . .	5
2.3	Temperatenausgleich zwischen Systemen in thermischem Kontakt . . . . .	7
2.4	Die Gefässmetapher . . . . .	7
2.5	Temperaturkonstanz am Phasenübergang . . . . .	8
2.6	Schmelzpunktniedrigung und Siedepunkterhöhung . . . . .	9
<b>3</b>	<b>Unterrichtsmaterialien</b>	<b>12</b>
3.1	Leitidee, Lernzielaspekte, Lehrmethoden . . . . .	12
3.2	Ein neuer Energieträger: Entropie . . . . .	12
3.2.1	Vorführexperiment: Peltier-Element . . . . .	12
3.2.2	Dampfmaschine . . . . .	13
3.2.3	Wärmekraftwerk . . . . .	13
3.2.4	Quantitatives Gesetz . . . . .	13
3.2.5	Übungen . . . . .	15
3.3	Entropiequellen . . . . .	16
3.3.1	Entropieerzeugung . . . . .	17
3.3.2	Übung: Wo entsteht die Entropie? . . . . .	17
3.3.3	Lernaufgabe: Zweitaktmotor . . . . .	17
3.3.4	Gaskompression (adiabatisch) . . . . .	18
3.3.5	Mischentropie . . . . .	19
3.4	Phasenübergänge von $H_2O$ . . . . .	20
3.4.1	Versuch . . . . .	20
3.4.2	Folgerungen . . . . .	21
3.4.3	Übungen: Rechnungen zu latenter und spezifischer Wärme . . . . .	22
3.5	Das Extremalprinzip der Entropie . . . . .	22
3.5.1	Ein kurzes Quiz . . . . .	23
3.5.2	Lernaufgabe: Die Preismetapher . . . . .	23
3.5.3	Einführung der Gefässmetapher . . . . .	24
3.5.4	Übung: Erweiterung auf zwei Phasenübergänge . . . . .	24
3.5.5	Übung: Warum fließt Entropie von heiss nach kalt? . . . . .	24
3.6	Weitere Anwendungen des Extremalprinzips . . . . .	24
3.6.1	Phänomen: Schmelzpunktniedrigung . . . . .	25
3.6.2	Gefrierpunktniedrigung . . . . .	25
3.6.3	Übung: Siedepunkterhöhung . . . . .	25
3.6.4	Übung: Wann Salz zugeben? . . . . .	27
3.6.5	Phasenkoexistenz . . . . .	27

# Kapitel 1

## Einleitung

Als Claude Shannon seine mathematische Theorie der Kommunikation entwickelte [1], suchte er nach einem passenden Namen für eine von ihm erdachte Funktion, die den “Grad der Ungewissheit” einer Wahrscheinlichkeitsverteilung mass. John von Neumann schlug vor:

“Sie sollten es ‘Entropie’ nennen, aus zwei Gründen. Einerseits wird in der statistischen Mechanik Ihre Ungewissheits-Funktion unter diesem Namen verwendet, also hat sie schon einen Namen. Andererseits, und das ist der wichtigere Grund, **weiss niemand, was Entropie wirklich ist**, deshalb werden Sie in einer Debatte stets im Vorteil sein.” [2]

Schon ohne das mikroskopische Bild hat Entropie den Ruf einer zwar wohldefinierten, aber schwer vorstellbaren Grösse. Dies mag ein Grund sein, weshalb die Thermodynamik in der Schule in der Regel ohne sie behandelt wird. Auf der Hochschulstufe begnügt man sich üblicherweise mit Clausius’ Definition

$$S(X) = \int_{x_0} \frac{\delta Q}{T}, \quad (1.1)$$

deren Wohldefiniertheit (exakte Differentialform  $\frac{\delta Q}{T}$ ) aus den bekannten Formulierungen des zweiten Hauptsatzes (Clausius, Kelvin-Planck, Perpetuum mobile) abgeleitet wird.

Wohl in kaum einem weiteren Gebiet der klassischen Physik beruht die zentrale Grösse auf einer so abstrakten und der direkten Erfahrung entlegene Definition. Tatsächlich stellt dies für die didaktische Aufbereitung ein grosses Hindernis dar. Ein Zugang, der diese “Altlasten” konsequent umgeht, ist die Neudarstellung der Wärmelehre des Karlsruher Physikkurses [3]. Entropie wird ganz an den Anfang gestellt, als quantitative Fassung (mengenartige Grösse) des intuitiven Begriffs “Wärme”. Temperatur wird in Analogie zu den anderen Teilgebieten als das Potential erkannt, dass Wärmeströme (Entropieflüsse) antreibt. Der zweite Hauptsatz wird ohne Verlust von fachlicher Korrektheit als der Erfahrungssatz formuliert, dass Entropie zwar erzeugt, aber nicht vernichtet werden kann.

Die Identifikation von Entropie mit dem Alltagsbegriff “Wärme” stösst auf Kritik. Ein Einwand ist, dass in der Fachsprache die Vokabel “Wärme” schon für eine Form von Energie (nämlich die von der Entropie getragene) verwendet wird. Ob in der didaktische Vereinfachung von Fachsprache auch das Umdefinieren von Wörtern zulässig ist, sei dahin gestellt. Ein wichtigerer Kritikpunkt ist, dass intuitive “Wärme” nur eine mögliche Manifestation von Entropie ist. Hier drei Beispiele:

- Bei einem Phasenübergang ändern sich Entropie- und Energieinhalt eines Stoffs, doch die Temperatur bleibt gleich. Trotz zugeführter Entropie wird hier ein Stoff nicht “wärmer”.
- Der Temperatenausgleich zwischen thermisch gekoppelten Systemen ist ein irreversibler Vorgang. Wenn Entropie also von hoher zu niedriger Temperatur fliesst, wird in der Regel zusätzliche Entropie erzeugt.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup>Ausnahme sind reversible Wärmekraftmaschinen. Ein nach aussen isolierter thermischer Kontakt entspricht einer Wärmekraftmaschine, die keine Arbeit verrichtet (Wirkungsgrad 0).

Man würde aber nicht behaupten, das System als Ganzes würde “wärmer”.

- Das Vermischen von Fluiden ist ein isothermer Vorgang (nur in wenigen Ausnahmen exo- oder endotherm). Hier wird also auch Entropie erzeugt, ohne dass das Gesamtsystem “wärmer” wird (höhere Temperatur).

Trotzdem kann es sinnvoll und ergiebig sein, zur Einführung des Entropiebegriffs an das Alltagskonzept Wärme anzuknüpfen und später angesichts der genannten Beispiele darüber hinaus zu gehen. Dieser Weg wird im vorliegenden Unterrichtsentwurf besprochen. Das Extremalprinzip der Entropie, dass Entropie nicht nur zunimmt, sondern spontan den grösstmöglichen Wert annimmt, wird anhand zweier dazu homologer Metaphern erläutert. Mehrere Phänomene werden mit ihm erklärbar, was in der Schmelzpunktniedrigung von Wasser kulminiert.<sup>2</sup> Die Mikrostruktur der Materie, die eine grundlegendere, aber mathematisch anspruchsvolle Begründung des Extremalprinzips liefert, ist nicht Bestandteil des vorliegenden Unterrichtskonzepts.

---

<sup>2</sup>Im KPK wird diese mit Hilfe des chemischen Potentials erläutert. Auf dieses Unterrichtskonzept wird hier aber nicht eingegangen.

# Kapitel 2

## Fachwissenschaftlicher Hintergrund

### 2.1 Thermodynamik im Strom-Antrieb-Modell

Ausgangspunkt ist die Gibbs'sche Fundamentalform

$$dE = TdS + \delta W, \quad (2.1)$$

die den Effekt einer Energieänderung  $dE$  an einem thermodynamischen System beschreibt. Sie kann in Form von Wärme aufgenommen oder abgegeben werden, was von einer Änderung  $dS$  des Entropieinhalts begleitet ist. Je nach Art der Prozessführung kann aber auch eine Arbeit  $\delta W$  am oder vom System geleistet werden, was eine Änderung der restlichen extensiven Grössen des Systems mit sich führt (meistens Volumen oder Stoffmenge).

Im **Strom-Antrieb-Modell** wird die Unterscheidung zwischen Wärme und Arbeit in anderen Begriffen eingekleidet: die extensiven Grössen werden als **Energieträger** bezeichnet, die zwischen Systemen ausgetauscht werden und dabei auch **Energieströme** (Leistung) herbeiführen. Diese Vorstellung wird als vereinfachendes Bild im Karlsruher Physikkurs eingesetzt. Zur Illustration diene eine einfache Wärmekraftmaschine (Abb. 2.1). Eine Heizquelle (Wärmereservoir der Temperatur  $T_1$ ) ist in thermischem Kontakt mit einem System. Das System kann z. B. ein ideales Gas in einem zyklisch operierten Kolben sein, dies ist aber für das Verständnis der Grundelemente des Strom-Antrieb-Modell unerheblich. Weiterhin ist das System an ein zweites Wärmereservoir der Temperatur  $T_2 < T_1$ , der Kühlung, thermisch gekoppelt. Das bedeutet, dass Entropie zwischen den Systemen fließen kann. Entropie und die von ihr getragene Energie fließen in einem stationären Gleichgewicht.

Dann nimmt das System in einem kleinen Zeitintervall die Entropie  $dS_1$  von der Heizung auf und damit auch die Energie  $dE_1 = T_1 dS_1$ . Gleichzeitig gibt es auch Energie  $dE_2 = T_2 dS_2$  an die Kühlung ab. Wir betrachten diese Spezialfälle:

- $dS_1 = dS_2$ : Das System arbeitet adiabatisch. Dann ist  $dE_2 < dE_1$ , ein Teil der Energie muss also woanders hin geflossen sein. Wurde sie als Arbeit  $\delta W$  genutzt, so ist der Wirkungsgrad  $\eta = \frac{\delta W}{dE_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$  (Carnot-Prozess).
- $dE_1 = dE_2$ : es wurde keine Arbeit verrichtet, das System ist also nur ein isolierter Wärmeleiter. Dann muss  $dS_2 > dS_1$  sein, also Entropie wurde erzeugt, wie man es von einem spontanen Wärmefluss von heiss nach kalt erwarten würde. Der Wirkungsgrad ist  $\eta = 0$ .

Zwischen diesen Extrema liegt die gesamte Vielfalt realer Wärmekraftmaschinen, wie Kraftwerke oder Motoren. Das Strom-Antrieb-Modell, zusammen mit dem Zusammenhang  $dE = TdS$  bei Wärmeflüssen, ist eine übersichtliche Darstellung und quantitative Beschreibung vieler thermodynamischer Vorgänge. Nebenbei liefert es Erklärungen für die Maximalität des Carnot-Wirkungsgrads und der Nichterhaltung der Entropie,

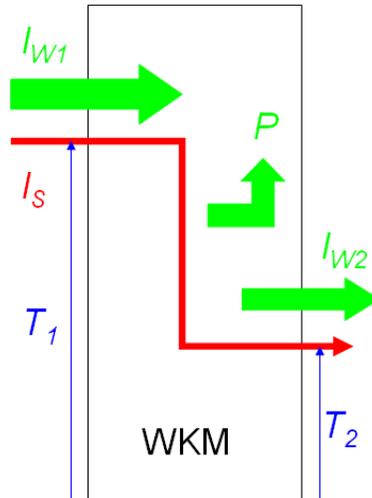


Abbildung 2.1: Schema einer idealen Wärmekraftmaschine (*systemdesign.ch*). Ein Entropiestrom  $I_S$  wird von einem Reservoir hoher Temperatur  $T_1$  aufgenommen und in eines der tieferen Temperatur  $T_2$  abgegeben. Der aufgenommene Energiestrom (Leistung)  $I_{W1}$  teilt sich auf in nutzbare Arbeitsleistung  $P$  und den an die Kühlung abgegebenen Energiestrom  $I_{W2}$  auf. Bei einer realen Wärmekraftmaschine entsteht zusätzliche Entropie, die einen entsprechend höhere Abwärmestrom  $I_{W2}$  fortträgt.

die weitaus knapper und mathematisch zugänglicher sind als die üblichen Herleitungen (Kreisprozess am idealen Gas, Integration der Differentialform  $\frac{\delta Q}{T}$ ).

Das Strom-Antrieb-Modell von Wärmekraftmaschinen kann im Unterricht ausführlicher behandelt werden als in der vorliegenden Arbeit [4, 5, 6, 7].

**Entropieerzeugende Vorgänge:** Im Gegensatz zu den anderen extensiven Grössen, die als Energieträger im Strom-Antrieb-Modell auftreten (wie Stoffmenge, elektrische Ladung, Masse, Impuls oder Drehimpuls) ist Entropie keine Erhaltungsgrösse. Zur vollen Anerkennung dieser Tatsache im Unterricht soll an Beispielen von Entropiequellen nicht gespart werden:

- Wärmefluss (s. o.)
- chemische Reaktionen wie Verbrennung
- Gleitreibung
- Expansion eines Gases in ein Vakuum, allgemein Druckausgleich
- Mischprozesse

Gerade Mischentropie hat in der Unterrichtseinheit einen hohen Stellenwert, da auf ihr die Erklärung für die Schmelzpunktniedrigung von Flüssigkeiten beruht. Um dies zu verstehen, wird zunächst das Extremalprinzip der Entropie erläutert.

## 2.2 Das Extremalprinzip der Entropie

Wird zwei Systemen erlaubt, extensive Grösse auszutauschen, so stellt sich dasjenige Gleichgewicht ein, dessen Entropie das Maximum der Entropien aller kompatiblen gehemmten Produktzustände ist:

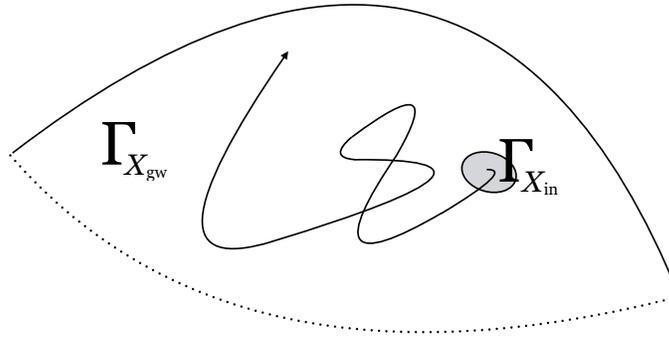


Abbildung 2.2: Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts. Die Menge  $\Gamma_{X_{in}}$  der dem ursprünglichen Makrozustand entsprechenden Mikrozustände ist sehr klein auf seiner Energiefläche. Der überwältigende Anteil der Mikrozustände auf der Fläche entspricht ein und demselben Makrozustand  $X_{gw}$  (Gesetz der grossen Zahlen). Propagiert nun ein Mikrozustand aus  $\Gamma_{X_{in}}$  auf der Energiefläche, so verbringt er typischerweise den Grossteil der Zeit in  $\Gamma_{X_{gw}}$ : es stellt sich makroskopisch spontan ein stabiler Gleichgewichtszustand ein. Der Wiederkehrsatz von Poincaré sichert, dass  $\Gamma_{X_{in}}$  auch irgendwann einmal wieder besucht wird, für nennenswert gross Systeme jedoch auf Zeitskalen jenseits des Alters des Universums.

$$S(X) = \max_{\substack{(X_1, X_2) \\ X'_1 + X'_2 = X'}} (S(X_1) + S(X_2)) \quad (2.2)$$

Hier steht  $X$  für das Tupel der extensiven Grössen der Teil- und des Gesamtsystems,<sup>1</sup> und  $X'$  für diejenigen darunter, die zwischen den beiden Systemen ausgetauscht werden können.

Sind die Systeme nur in thermischem Kontakt ( $X' = E$ ), so gleichen sich ihre Temperaturen an (s. u.). Können noch andere Grössen ausgetauscht werden (Volumen, Substanz), so gleichen sich auch die ihnen entsprechenden Potentiale an (Druck, chemisches Potential).

**Erklärung aus der statistischen Mechanik:** Der Grossteil der Mikrozustände auf einer Energiefläche entspricht genau einem Makrozustand  $(X_1, X_2)$  (Abb. 2.2). Dies folgt aus dem Gesetz der grossen Zahlen, da die extensiven Grössen sich aus den mikroskopischen Anteilen vieler Teilchen summieren.: die allermeisten mikroskopischen Konfigurationen sind makroskopisch homogen. Ein beliebig gesetzter Mikrozustand propagiert irgendwie auf der Energiefläche, ist aber die meiste Zeit in diesem Makrozustand.<sup>2</sup> Daher stellt sich stets spontan ein Gleichgewichtszustand ein, der bezüglich der vorhandenen extensiven Grössen eindeutig ist.<sup>3</sup> Schliesslich kann die Einstellung des Gleichgewichts als Maximierung der Entropie verstanden werden, wenn die Entropie eines Makrozustands mit dem Volumen seiner Menge der Mikrozustände  $\Gamma_X$  in Verbindung gebracht wird:

$$S_B(X) = \log \text{vol } \Gamma_X \quad (\text{Boltzmann-Entropie}). \quad (2.3)$$

<sup>1</sup>Z. B. Energie, Volumen und Stoffzahl:  $X = (E, V, N)$

<sup>2</sup>Dafür muss die Dynamik nicht ergodisch sein, nur nicht allzu sehr auf die Ausnahmezustände konzentriert.

<sup>3</sup>Die Zeitumkehrinvarianz besteht nach wie vor, jedoch auf kosmologischen Zeitskalen (Wiederkehrsatz von Poincaré).

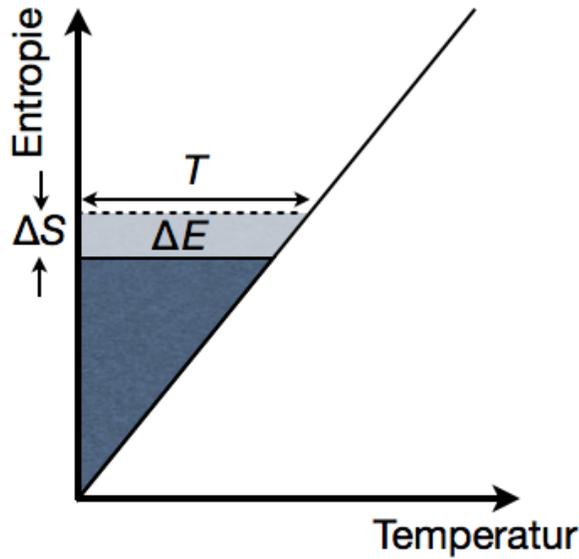


Abbildung 2.3: Die Gibbs-Relation  $\Delta E = T \cdot \Delta S$  als Befüllen der  $S(T)$ -Kurve

## 2.3 Temperatúrausgleich zwischen Systemen in thermischem Kontakt

Für zwei beliebige Systeme in thermischem Kontakt lautet (2.2)

$$S(E) = \max_{\substack{(X_1, X_2) \\ E'_1 + E'_2 = E'}} (S(X_1) + S(X_2)). \quad (2.4)$$

Reduziert man die Zustandsbeschreibung auf die Energie allein, so wird daraus

$$S_{12}(E) = \max_{E_1} (S_1(E_1) + S_2(E - E_1)). \quad (2.5)$$

Die Indizes drücken die verschiedenartige Abhängigkeit der Entropie als Funktion der Energie der Teil- und des Gesamtsystems aus. Ableiten ergibt

$$S'_1(E_1) - S'_2(E - E_1) = 0, \quad (2.6)$$

was bedeutet, dass sich nach Einstellung des Gleichgewichts sich die Temperaturen  $T_i = \frac{dS_i}{dE_i}$  angeglichen haben:

$$T_1 = T_2. \quad (2.7)$$

## 2.4 Die Gefäßmetapher

Die abstrakte Herleitung des Temperatúrausgleichs kann durch eine geometrische Darstellung ergänzt werden. Es sei an die Gibbs'sche Fundamentalform erinnert, die sich in diesem Fall auf

$$dE = TdS \quad (2.8)$$

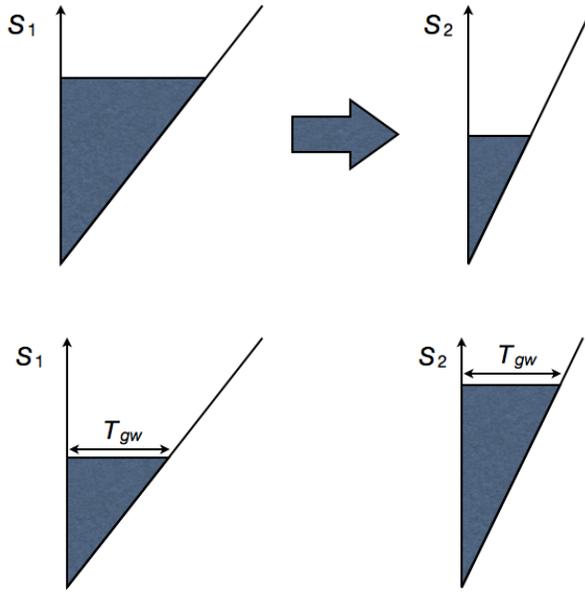


Abbildung 2.4: Energie fließt vom heißeren zum kälteren Körper, bis beide Temperaturen (Pegelbreiten) gleich der Gleichgewichtstemperatur  $T_{gw}$  sind. Das maximiert die Gesamtentropie (Summe der Pegelhöhen  $S_1$  und  $S_2$ ).

reduziert. Im Allgemeinen hängt die Temperatur vom Entropieinhalt eines Systems ab, und sein Energieinhalt ist das Integral der Funktion  $T(S)$ :

$$E(S) = \int_0^S T(S') dS'. \quad (2.9)$$

Das Integral kann als Fläche unter der  $T(S)$ -Kurve interpretiert werden, oder nach Vertauschung der Achsen als das “Befüllen” der  $S(T)$ -Kurve (Abb. 2.3). Diese Kurve begrenzt zusammen mit der Entropieachse den Querschnitt eines abstrakten Gefäßes, das mit Energie aufgefüllt wird. Die Pegelhöhe entspricht der Entropie, die Querschnittsfläche am Pegel der Temperatur.

Zwei Systeme in thermischem Kontakt entsprechen zwei Gefäßen, die Energie austauschen können. Es stellt sich diejenige Energieverteilung ein, die die Gesamtentropie, d. h. die Summe der Pegelhöhen, maximiert. Dafür fließt Energie vom Gefäß mit größerem Pegelquerschnitt (höherer Temperatur zum anderen, da die gleiche Energiemenge  $dE$  im engeren Gefäß den Pegel weiter steigen lässt ( $dS = \frac{dE}{T}$ ). Im Gleichgewicht sind beide Pegel gleich breit (also beide Temperaturen gleich gross), da jeder weitere Energieaustausch entropisch indifferent wäre (Abb. 2.4).

## 2.5 Temperaturkonstanz am Phasenübergang

Das Variationsprinzip lässt sich auch auf Einzelsysteme anwenden, deren Entropie in zwei Anteile zerfällt:

$$S(E) = \max_{0 < E_1 < E} (S_{th}(E_1) + S_{lat}(E - E_1)). \quad (2.10)$$

Mit einem einfachen Modell für die thermischen und latenten Anteile der Entropie findet sich rechnerisch die Erklärung dafür, dass ab einem bestimmten Wert die Temperatur nicht mehr durch weitere Entropiezufuhr

steigt (s. Anhang). Hier konzentrieren wir uns auf die Erklärung in der Gefässmetapher (Abb. 2.5).

Die bei einem Phasenübergang zugeführte Entropie ist einfach proportional zu der Stoffmenge in der thermisch höheren Phase. Der Proportionalitätsfaktor hat die Dimension einer inversen Temperatur, weshalb dieser Zusammenhang als

$$S_{\text{lat}}(E) = \frac{E}{T^*} \quad (2.11)$$

geschrieben werden kann. Die Grösse  $T^*$  ist die Breite des rechteckig geformten Gefässes der latenten Entropie. Beim Auffüllen der beiden Entropiegefässe (beginnend beim absoluten Nullpunkt) wird das zunächst schmalere thermische Gefäss mit Energie gefüllt, da in ihm der Pegel schneller steigt. Ist das thermische Gefäss schliesslich an der Pegelhöhe gleich breit wie das latente Gefäss (hat also die Temperatur  $T^*$  erreicht), ist es nun entropisch günstiger, das letztere zu füllen. Dabei bleibt die Temperatur konstant der als Übergangstemperatur identifizierten  $T^*$ . Erst nachdem der gesamte Stoff in die neue Phase übergegangen ist, das zweite Gefäss also vollständig mit latenter Wärme gefüllt ist, gelangt die Energie wieder in das thermische Gefäss, und die Temperatur steigt.

## 2.6 Schmelzpunkterniedrigung und Siedepunkterhöhung

In diesem Abschnitt wird der Effekt eines zweiten, im ersten löslichen Stoffs auf den Phasenübergang festflüssig rechnerisch und mit Hilfe der Gefässmetapher erläutert. Das Paradebeispiel ist Salz in Wasser, das den Schmelzpunkt stark absenken kann. Aber das Wirkungsprinzip dahinter beruht auf der Mischentropie, und lässt sich auf alle Arten von Substanzen anwenden (kolligative Eigenschaft), so lange der zweite Stoff nur in der flüssigen Phase des ersten löslich ist.

Die Mischentropie ist ein Teilterm der Entropie, der nicht (bzw. kaum) von der Energie abhängt, jedoch von der Stoffmenge in der flüssigen Phase. Wir schreiben dies als dritten Entropieterm, der proportional zur Energie (latente Wärme) ist:

$$S(E) = \max_{0 < E_1 < E} (S_{\text{th}}(E_1) + S_{\text{lat}}(E - E_1) + S_{\text{mix}}(E - E_1)), \quad (2.12)$$

mit

$$S_{\text{lat}}(E) = \frac{E}{T^*} \quad \text{und} \quad S_{\text{mix}}(E) = cE. \quad (2.13)$$

Das Mischen der Stoffe selbst erfordert in den meisten Systemen so gut wie keine Energie, die Mischentropie stellt also ein extrem dünnes Gefäss dar. Nun lassen sich diese beiden Anteile in einen einzelnen zusammen fassen, der wie die latente Entropie mit einer neuen Übergangstemperatur wirkt:

$$\frac{E}{T^*} + cE = \frac{E}{\tilde{T}^*}, \quad (2.14)$$

$$\tilde{T}^* = \frac{T^*}{1 + cT^*} < T^*. \quad (2.15)$$

Das System geht also schon bei dieser tieferen Temperatur  $\tilde{T}^*$  in die flüssige Phase über. Das Zusatzangebot an Mischentropie, das nur in der flüssigen Phase besteht, macht den Phasenübergang früher “attraktiver” als das weitere Auffüllen des thermischen Gefässes. Die Anwesenheit des strichförmigen Gefässes für Mischentropie stellt quasi ein Gratisangebot dar, wenn man sich die Entropie als eine Ware vorstellt, die mit Energie erkaufte wird. Dieses Gratisangebot, das an die latente Entropie gekoppelt ist, reduziert damit effektiv den energetischen Preis der latenten Entropie.

Man kann es auch mit den Differentialen erklären: Zwar ist

$$dS_{\text{lat}} = \frac{dE}{T^*} < \frac{dE}{T} = dS_{\text{th}} \quad (2.16)$$

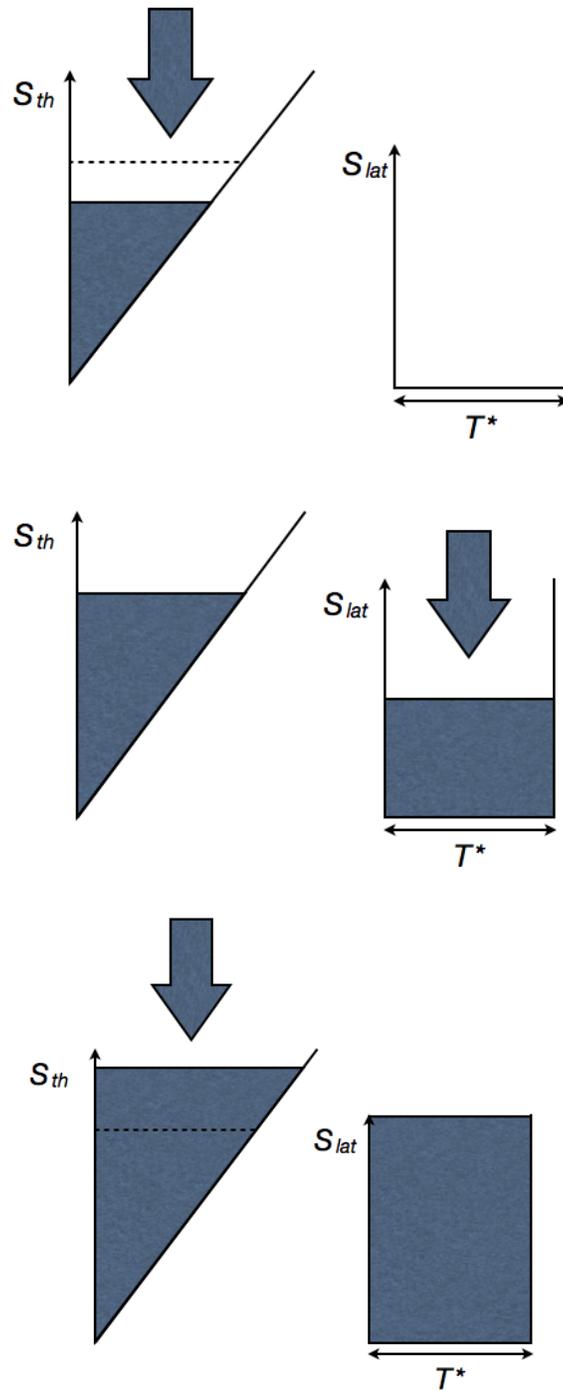


Abbildung 2.5: Beim Erwärmen des Eis wird zunächst thermische Entropie  $S_{th}$  erzeugt, das im entsprechenden Gefäß der Pegel schneller steigt als im Gefäß für latente Entropie. Hat die Pegelbreite jene des latenten erreicht (Übergangstemperatur  $T^*$ ), ist es entropisch günstiger, dieses zu befüllen (Eis zu schmelzen). Erst wenn das ganze Eis geschmolzen ist, wird wieder thermische Entropie erzeugt und die Temperatur steigt.

da  $T < T^*$ , aber

$$dS_{\text{lat}} + dS_{\text{mix}} \geq dS_{\text{th}}. \quad (2.17)$$

**Siedepunkterhöhung:** Ähnlich erklärt sich auch dieser Effekt. Das Verlassen der flüssigen Phase führt zu einer Entmischung, die entropisch ungünstig ist. Erst bei einer höheren Temperatur ist der Gewinn an thermischer Entropie gross genug, um diesen Verlust wieder auszugleichen.

# Kapitel 3

## Unterrichtsmaterialien

### 3.1 Leitidee, Lernzielaspekte, Lehrmethoden

Erläutern der den vorhergehenden Abschnitten entsprechenden Lernziele.

### 3.2 Ein neuer Energieträger: Entropie

Lernziele:

1. Die Schüler kennen Beispiele, wie ein Temperaturunterschied etwas antreibt.
2. Sie kennen die Grösse Entropie und einige ihrer qualitativen Eigenschaften.
3. Sie können die Entropie- und Energieströme in einer Antriebsabbildung einzeichnen.
4. Sie erkennen die Relevanz des kühlenden Endes und können erläutern, was bei seinem Fehlen geschieht.
5. Sie kennen die Einheit der Entropie und können einfache Rechenaufgaben zur Gleichung  $P = TI_S$  lösen.

#### 3.2.1 Vorführexperiment: Peltier-Element

Die Lehrperson füllt einen kleinen Behälter mit Eiswasser und einen anderen mit siedendem Wasser. Zwischen die Behälter ist ein Peltier-Element und ein kleiner Motor geschaltet, der z. B. einen Propeller antreibt. Der Temperaturunterschied verursacht eine Spannung im Peltier-Element, der Motor beginnt zu laufen (Peltier-Effekt).

Beim Diskutieren des Experiments werden im Plenum diese Folgerungen erarbeitet und schriftlich festgehalten:

- *Das Windrad benötigt Energie, um sich zu drehen.*
- *Diese Energie wird (über den elektrischen Stromkreis) aus dem heissen Wasser bezogen.*
- *Mit heissem Wasser an beiden Enden funktioniert es nicht.*
- *Was die Energie trägt, fliesst also **von heiss nach kalt**.*
- *Dieser neue Energieträger heisst **Entropie**.*

Diese Beobachtungen und Definitionen werden in zwei qualitativen Eigenschaften von Entropie zusammengefasst:



Abbildung 3.1: Mit einem Peltier-Element kann ein elektrischer Strom erzeugt werden ([www.conrad.ch](http://www.conrad.ch))

1. *Je heisser ein Gegenstand ist, umso mehr Entropie enthält er.*
2. *Entropie fließt von heiss nach kalt.*

Das Funktionsprinzip des Peltier-Elements ist für diese Folgerungen unwesentlich. Da es auf der Physik von Halbleitern beruht, sollte an dieser Stelle nicht im Detail darauf eingegangen werden.

### 3.2.2 Dampfmaschine

Die Lehrperson zeigt ein Foto und ein Schema einer Dampfmaschine. Im Plenum wird erläutert, wie die Entropie und Energie fließen. Diese beiden Ströme werden auf dem Foto und dem Schema eingezeichnet.

### 3.2.3 Wärmekraftwerk

Die Schüler erhalten schematische Darstellungen verschiedener Wärmekraftwerke (Kohle, Gas, Kernkraft, Öl, Biomasse, aber auch Erd-, Meeres- und Sonnenwärme<sup>1</sup>). In Gruppen nehmen sie sich einige Minuten Zeit, die Entropie- und Energieströme einzuzichnen. Auch das kühlende Ende wird identifiziert.

Der Verlauf der Ströme ist hier an einem Kohlekraftwerk (Abb. 3.2.3) illustriert:

*Entropie fließt von der Brennkammer durch die Turbine und den Kondensator in den Kühlturm und den Fluss. Mit der Entropie fließt die aus der Kohle frei gewordene Energie. In der Turbine gibt die Entropie einen Teil der Energie ab, die einen elektrischen Strom antreibt.*

### 3.2.4 Quantitatives Gesetz

Nachdem die Schüler nun mehrere Beispiele von Entropie als Energieträger kennen gelernt haben, kann nun der quantitative Zusammenhang plausibel gemacht werden.

*In jedem der behandelten Wärmeströme fließt gleich viel Entropie hinaus wie hinein, aber weniger Energie (da ein Teil umgewandelt wurde). Anders formuliert:*

1. *Bei hoher Temperatur trägt Entropie mehr Energie als bei niedriger Temperatur.*

---

<sup>1</sup>nicht zu verwechseln mit Solarkraftwerken (Photovoltaik-Anlagen)

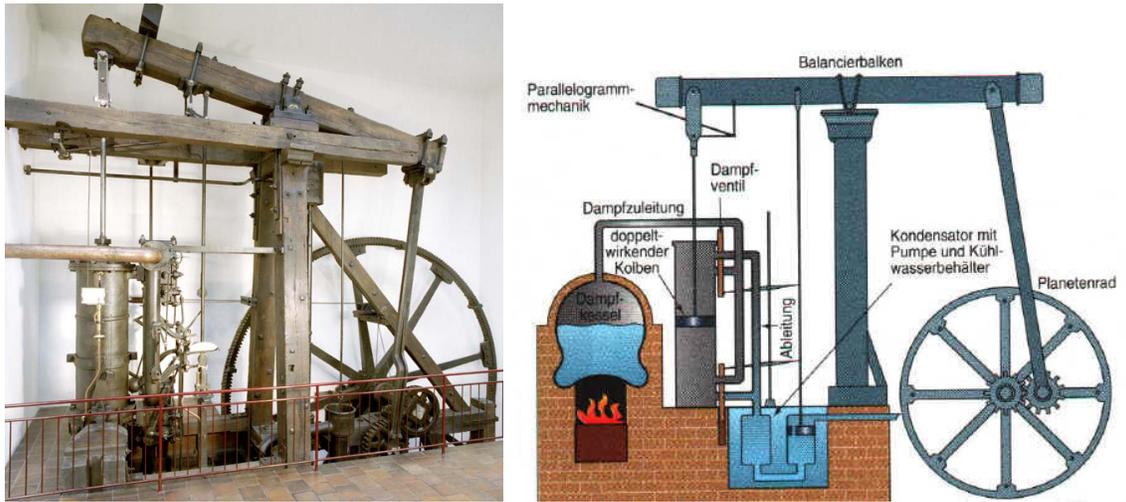


Abbildung 3.2: Dampfmaschine ([www.deutsches-museum.de](http://www.deutsches-museum.de), [www.schulelaepen.ch](http://www.schulelaepen.ch))

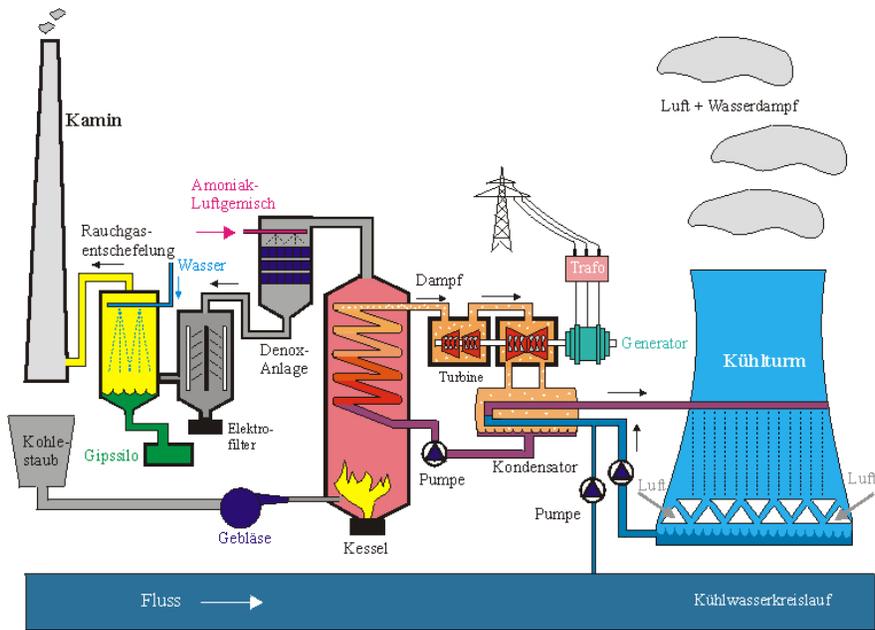


Abbildung 3.3: Ein Kohlekraftwerk ([www.leifi-physik.de](http://www.leifi-physik.de))



Abbildung 3.4: Autofront ([www.astrclubitalia.it](http://www.astrclubitalia.it))

2. Dieses Verhältnis ist **proportional**. Mit den Bezeichnungen

- $S$  : geflossene Entropie
- $E$  : geflossene Energie in J
- $T$  : **absolute** Temperatur in K

gilt:

$$E = TS.$$

3. Einheit der Entropie:  $[S] = [E]/[T] = \text{J/K} = \text{Ct (Carnot)}$ .

4. Ausdrückt mit den Strömen

- $I_S$  : Entropiestrom in Ct/s
- $P = I_E$  : Energiestrom (Leistung) in J/s = W

gilt:

$$P = TI_S.$$

### 3.2.5 Übungen

1. Verständnisfrage: *Wieso funktioniert die Formel  $E = TS$  nur, wenn die Temperatur in Kelvin (und nicht  $^{\circ}\text{C}$ ) ausgedrückt ist?*
2. Den Schülern wird ein Bild einer Autofront verteilt. Begleittext: *Ein laufender Automotor muss stets gut belüftet sein. Warum ist das so?*
3. Das Lehrbuch des KPK (Sekundarstufe 2, Band Thermodynamik, Kapitel 1.10) enthält einige Rechenübungen zur Gleichung  $P = TI_S$ .
4. Recherchiere im Internet zu einem Wärmekraftwerk deiner Wahl:
  - (a) Was für ein Stoff transportiert die Entropie?
  - (b) Auf welche Temperatur wird der Stoff erhitzt?
  - (c) Welche Heizleistung transportiert der erhitzte Stoff?
  - (d) Mit welcher Temperatur wird gekühlt?



SPIELESHOP.DE

Abbildung 3.5: Miniatur-Stirlingmotor ([www.boehm-stirling.com](http://www.boehm-stirling.com))

(e) Welche elektrische Leistung hat das WKW?

Berechne aus diesen Angaben die Entropie- und Energieströme und stelle sie grafisch dar.

**Beispiel:** das Sonnenwärmekraftwerk PS10 in Andalusien<sup>2</sup>

Dampf wird auf  $T_1 = 245^\circ\text{C}$  erhitzt. Der erhitzte Dampf trägt eine Heizleistung von  $P_1 = 55\text{ MW}$ , also einen Entropiestrom

$$I_S = P_1/T_1 = 55 \cdot 10^6 / (245 + 273) \simeq 1,05 \cdot 10^5 \text{ Ct/s.}$$

Dieser Entropiestrom fließt zu einer Temperatur  $T_2 = 30^\circ\text{C}$  (Luftkühlung), wo er eine Leistung

$$P_2 = T_2 I_S = (30 + 273) \cdot 1,05 \cdot 10^5 = 32 \cdot 10^6 \text{ W}$$

abführt. Von den restlichen  $55 - 32 = 23\text{ MW}$  können laut Quellen 11 MW elektrisch genutzt werden.

Die Ergebnisse der letzten Aufgabe können in der folgenden Lektion präsentiert werden.

### 3.3 Entropiequellen

Lernziele:

1. Die Schüler kennen Beispiele von Entropieerzeugung mit Energiefluss.
2. Sie können in Beispielen angeben, ob/wo Entropie erzeugt wird.
3. Sie kennen Beispiele von Entropieerzeugung ohne Energiefluss.

### 3.3.1 Entropieerzeugung

An vier Beispielsystemen (oder einer Auswahl davon) wird die Frage nach der ursprünglichen Quelle der Entropie aufgeworfen:

1. Die Lehrperson führt einen Miniaturmotor (z. B. einen Stirlingmotor) vor, der von einer Kerze angetrieben wird. Leitfragen für das Klassengespräch sind: *Wo kommt die Entropie her? Steckt sie in der Kerze/im Spiritus? Aber da ist es ja anfangs noch nicht heiss, es wird erst beim Anzünden heiss...*
2. Der Peltier-Effekt wird noch einmal betrachtet. *Woher kam die Entropie beim Peltier-Element? Aus dem heissen Wasser. Und wie kam sie ins Wasser? Aus der Steckdose...?*
3. Die Schüler sollen ihre Hände aneinander reiben. Die Hände werden wärmer, d. h. sie enthalten mehr Entropie. *Woher kommt diese Entropie?*
4. Theoretisches Beispiel: ein isolierter Wärmefluss von heiss nach kalt. Auf der niedrigeren Temperatur  $T_2$  muss mehr Entropie ankommen, um die gleiche Energie fortzutragen:

$$T_1 I_{S,1} = T_2 I_{S,2} \text{ (Energieerhaltung)} \implies I_{S_2} > I_{S_1}: \text{Entropie ist scheinbar **nicht erhalten**.}$$

und  $T_2 < T_1$

*Wo kommt diese zusätzliche Entropie her?*

Gerade am letzten Beispiel ist die Antwort gut sichtbar: **Entropie kann erzeugt werden!** Es wird weiterhin festgehalten:

*Beispiele für Entropieerzeugung:*

- *Verbrennung*
- *Reibung*
- *Auch in einem gut isolierten Entropiestrom entsteht Entropie.*

### 3.3.2 Übung: Wo entsteht die Entropie?

Die Systeme der vorherigen Lektion (Dampfmaschine, Wärmekraftwerk, Automotor, Peltier-Element) werden noch einmal untersucht und um die Entropiequelle ergänzt. Dieser Auftrag eignet sich zur Gruppeneinteilung (ein System pro Gruppe) mit anschliessendem Kurzvortrag (1–2 min).

### 3.3.3 Lernaufgabe: Zweitaktmotor

Eine weitere Entropiequelle wurde noch nicht eingeführt: Diejenige, die beim Ausströmen eines Gases in ein Vakuum entsteht (Versuch von Boyle). Sie dient als Erklärung der Mischentropie, ist selbst aber schwierig plausibel zu machen, ohne das mikroskopische Bild heran zu ziehen. Die Tatsache, dass die Entropie bei Boyle-Expansion trotz konstanter Temperatur zunimmt, läuft der Schülervorstellung entgegen, Entropie mit der Alltagswärme zu identifizieren. Diese Vorstellung kann nur als Einstieg dienen, muss jedoch überwunden werden.

Zur Vorbereitung des Boyle-Versuchs wird in dieser Lernaufgabe das qualitative Verhalten von Gasen bei Volumenänderung untersucht. Der Kreisprozess eines Zweitaktmotors ist in der Realität kein Carnot-Prozess (adiabatische Volumenänderung), darauf wird hier aber nicht eingegangen. Die gewählte Darstellung der vier Arbeitsschritte macht die Identifizierung mit den vier Schritten des Carnot-Zyklus einfacher.

Die Schüler bearbeiten die folgende Lernaufgabe.

<sup>2</sup><http://www.solarpaces.org/Tasks/Task1/ps10.htm>

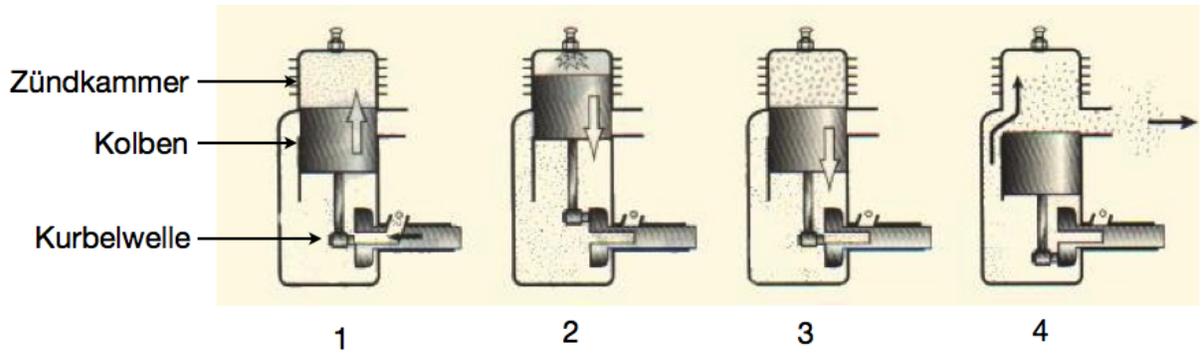


Abbildung 3.6: Arbeitsschritte eines Zweitaktmotor ([www.aeromodelle-ve-mars.com](http://www.aeromodelle-ve-mars.com))

Viele Fahrzeuge haben einen Zweitaktmotor: Motorräder, Scooter, Schiffe, LKW, früher auch PKW und Flugzeuge. Hier ist die Arbeitsweise eines Zweitaktmotors dargestellt. Der Treibstoff ist typischerweise ein Benzin-Luft-Gemisch.

- Ordne die Sätze den vier dargestellten Phasen zu. Einige Sätze passen zu mehreren Phasen.
  - Die Temperatur in der Zündkammer nimmt ab. (3)
  - Der Treibstoff in der Zündkammer verdichtet sich. (1)
  - Der Entropieinhalt nimmt zu. (2)
  - Abgas strömt fort. (4)
  - Der Kolben schwingt Richtung Zündkammer. (1,4)
  - Abgas entsteht. (2)
  - Treibstoff strömt in die Zündkammer. (4)
  - Der Entropieinhalt nimmt ab. (4)
  - Die Temperatur in der Zündkammer nimmt zu. (1)
  - Treibstoff wird angesaugt. (1)
  - Der Kolben schwingt Richtung Kurbelwelle. (2,3)
  - Der Treibstoff entzündet sich. (2)
- Zeichne die Entropie- und Energieströme ein.
- Vervollständige die Tabelle mit  $\nearrow$  ("nimmt zu"),  $\searrow$  ("nimmt ab") oder  $\rightarrow$  ("bleibt gleich").

Schritt	1	2	3	4
Temperatur				
Entropie				

- Stelle die Arbeitsschritte des Zweitaktmotors schematisch auf dem ausgeteilten Blatt (ST-Diagramm) dar.

### 3.3.4 Gaskompression (adiabatisch)

Die Entzündung des Gases legt nahe, dass die **Kompression die Temperatur erhöht**, da dabei die Entropie verdichtet wird. Zusätzliche Entropie wird dabei nicht erzeugt. Die Lehrperson kann diesen Effekt auch noch mit einer zugeklebten Luftpumpe illustrieren: Wird die Luft schnell genug zusammengedrückt, ist eine Erwärmung mit den Händen spürbar. Analog führt **Gasexpansion zu einer Abkühlung**.

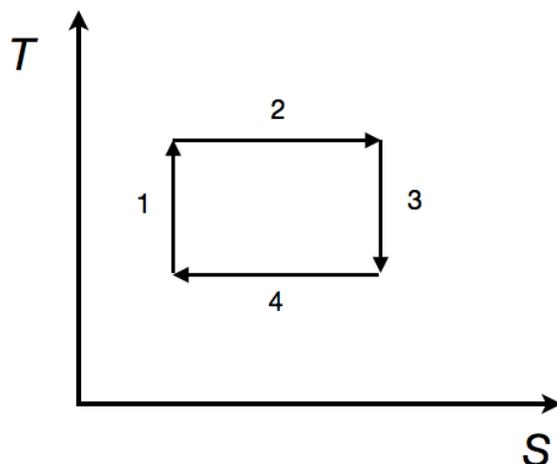


Abbildung 3.7: Kreisprozess des Zweitaktmotors (näherungsweise). Einige Schüler mögen richtig einwenden, dass die Temperatur auch in der Zündphase (2) steigt.

Folgende Einsichten werden festgehalten:

1. Wird ein Gas komprimiert, erhöht sich die Temperatur, doch die Entropie bleibt unverändert.
2. Wird ein Gas expandiert, sinkt die Temperatur, doch die Entropie bleibt unverändert.

Die Schüler werden nun mit einer zweiten Art der Gasexpansion konfrontiert: der **Ausdehnung in ein Vakuum**. Ein vorher komprimiertes Gas kann so wieder auf sein ursprüngliches Volumen gebracht werden, die Temperatur ist jedoch dabei **gleich geblieben**, also immer noch **höher als am Anfang** vor der Kompression!

Dieses Experiment ist schwierig im Unterricht durchzuführen. Eine kurze Erläuterung des historischen Versuchs (Boyle) bietet sich an. Es wird ergänzt:

3. Dehnt sich ein Gas in ein Vakuum aus, bleibt die Temperatur gleich gross.

Da beim Abwechseln dieser beiden Prozesse die Temperatur immer grösser wird, muss auch Entropie erzeugt werden. Dies muss im zweiten Prozess geschehen.

Der Eintrag wird also ergänzt:

*... und die **Entropie nimmt zu**.*

Wenn erwünscht, kann im Anschluss an diese Einheit ein Exkurs zum Thema Kreisprozesse angeschlossen werden (Otto-Zyklus, Diesel-Zyklus, u. ä., aber auch Kühlkreisläufe). Dabei ist aus Gründen der Konsistenz als alleinige Darstellungsform das *ST*-Diagramm empfohlen.

### 3.3.5 Mischentropie

Die Lehrperson zeigt das schematische Bild von zwei Gasen, die sich vermischen. Der Vorgang kann als überlagerte Expansion jedes der Gase in ein Vakuum betrachtet werden. Also wird im Plenum festgehalten:

*Beim Mischen von Gasen oder Flüssigkeiten entsteht Entropie, ohne dass die Temperatur zunimmt.*

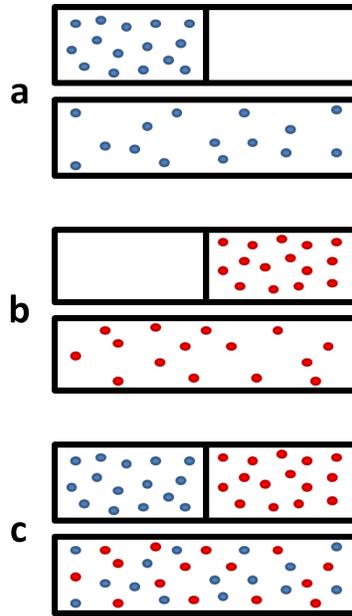


Abbildung 3.8: Vermischung von zwei Fluiden (*chemwiki.ucdavis.edu*)

Es wird schliesslich die Grössenordnung der Mischentropie angeben: Das Vermischen von 4 Mol  $\text{N}_2$  und 1 Mol  $\text{O}_2$  zu Luft erzeugt soviel Entropie, wie das Erwärmen von 5 Mol Luft um 0,2 K. Also recht wenig, aber nicht unbedeutend.

## 3.4 Phasenübergänge von $\text{H}_2\text{O}$

Lernziele:

1. Die Schüler können Beispiele für Phasenübergänge nennen.
2. Die Schüler können den zeitlichen Temperaturverlauf bei einem Phasenübergang in Worten beschreiben.
3. Die Schüler können den Verlauf der Temperatur als Funktion der Entropie grafisch darstellen.
4. Sie können anhand der  $ST$ -Kurve die für einen thermodynamischen Prozess nötige Energie abschätzen (Fläche unter der Kurve).
5. Sie können die latente Wärme eines Phasenübergangs aus einfachen Angaben berechnen.

### 3.4.1 Versuch

In diesem Versuch beobachten die Schüler das Erhitzen von  $\text{H}_2\text{O}$  durch seine drei Phasen bei Normaldruck. Die Lehrperson stellt Kleingruppen (2–4) dieses Material zur Verfügung:

- Gefäss mit Eis (möglichst kalt, 0,5 bis 1 kg)
- Thermometer
- Heizquelle

- Stab zum Umrühren
- Millimeterpapier oder Tabellenkalkulation

Auftrag:

Mit der Heizquelle könnt ihr dem Eis Entropie zuführen. Erhitzt das Eis langsam, bis das Wasser siedet. Lest alle 30 s die Temperatur ab und stellt ihren Verlauf grafisch dar.

Beantworte anhand der Temperaturkurve und der Leistungsangabe der Heizquelle folgende Fragen:

- Wie viel Energie war nötig, um 1 kg Eis bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  zu 1 kg Wasser zu schmelzen?
- Wie viel Entropie ist dabei zugeführt worden?
- Wie viel Energie und Entropie nötig, um das Wasser von  $0\text{ }^\circ\text{C}$  auf  $10\text{ }^\circ\text{C}$  zu erwärmen?
- Vervollständige die Tabelle:

	Energiezufuhr (J)	Entropiezufuhr (Ct)
0–10 °C		
10–20 °C		
...		

- Stelle die Abhängigkeit der Temperatur von der Entropie grafisch dar (s. Beiblatt).

Der Arbeitsschritt in c) erfordert, die Temperatur auf  $5\text{ }^\circ\text{C}$  zu mitteln, um die Formel  $E = TS$  anwenden zu können. Er kann nach Abschluss des Versuchs, zu Beginn der Analyse, an der Tafel erläutert werden. Die Schüler können diese Vorlage dann zur Bearbeitung von d) verwenden.

Schritt e) ergibt einen näherungsweise linearen Verlauf in der flüssigen Phase (im Gegensatz zu der Zeit-Temperatur-Kurve). Für die Entwicklung der Gefässmetapher ist es zentral, dass die Schüler den Versuch nicht mit einer  $T(t)$ -Kurve, sondern einer  $T(S)$ -Kurve im Kopf beenden. Der Weg dahin ist mit einer angeleiteten Rechteck-Integration geebnet.

### 3.4.2 Folgerungen

Am Ende der Lektion zeigt die Lehrperson noch eine erweiterte  $TS$ -Kurve von Wasser, die bei 0 K beginnt und das vollständige Verdampfen enthält. Anhand ihrer wird festgehalten:

- Bei einem Phasenübergang eines Stoffs erhöht zugeführte Entropie nicht die Temperatur, sondern verwandelt mehr und mehr von dem Stoff in die neue Phase. Man sagt, **latente Wärme** wird zugeführt.
- Die Phasen von  $\text{H}_2\text{O}$  sind Eis, Wasser und Wasserdampf.
- Bei einem Phasenübergang verläuft die  $ST$ -Kurve waagrecht. Die für einen Phasenübergang nötige Energie (latente Wärme) entspricht der Fläche unter diesem waagerechten Teilstück.
- Die latente Wärme des Übergangs Eis–Wasser (Schmelzwärme) bei Normaldruck beträgt ca.  $333,5\text{ J pro g}$ . Die latente Wärme des Übergangs Wasser–Wasserdampf (Verdampfungswärme) bei Normaldruck beträgt ca.  $2260\text{ J pro g}$ .

5. Bei  $H_2O$  nimmt ausserhalb der Phasenübergänge (Eis–Wasser, Wasser–Wasserdampf) die Temperatur näherungsweise linear mit der Entropie zu. Man sagt, **thermische Wärme** wird zugeführt.
6. Auch ausserhalb eines Phasenübergangs entspricht die einem Stoff zugeführte Energie der Fläche unter der  $TS$ -Kurve. \*Dort führt eine moderate Energiezufuhr zu einer **näherungsweise proportionalen** Temperaturerhöhung.
7. \*Um 1 g Wasser um 1 K zu erwärmen, benötigt man ca. 4,18 J Energie (veraltet: 1 Kalorie). Man sagt also: die **spezifische Wärme** von Wasser ist 4,18 J pro g und K.

Die mit einem \* gekennzeichneten Folgerungen behandeln das Konzept der spezifischen Wärme, und sind für die folgenden Übungen 4–6 relevant. Sie können aber übersprungen werden.

Weitere Beispiele von Phasenübergängen (Metalle, Butter, Luft, ...) und ihrer Übergangstemperaturen werden gesammelt. Dies eignet sich als kleiner Rechercheauftrag für zu Hause: wer findet den exotischsten Phasenübergang?

### 3.4.3 Übungen: Rechnungen zu latenter und spezifischer Wärme

1. aus latenter Wärme die geschmolzene Menge Eis berechnen
2. eine Menge Wasser verdunstet. Wie viel Energie ist dabei der Luft entzogen worden?
3. warum verbrüht man sich an Wasserdampf schlimmer als an heissem Wasser?
4. \*aus Masse und  $\Delta T$  die benötigte spezifische Wärme berechnen
5. \*zwei Mengen Wasser unterschiedlicher Temperatur werden vermischt. Finde die Mischtemperatur (Gleichung aufstellen).
6. \*a) In einem Getränk ist ein Eiswürfel. Finde die Endtemperatur.  
b) Wie viel Eis muss hinein, damit gewünschte Trinktemperatur erreicht?

Übungen 4–6 behandeln das Zusammenspiel von spezifischer und latenter Wärme in einer alltäglichen Situation. Sie sind jedoch für die folgenden Abschnitte nicht wesentlich.

## 3.5 Das Extremalprinzip der Entropie

Lernziele:

1. Die Schüler können mit der Darstellungsform der Gefässmetapher umgehen (mit Energie befüllte  $TS$ -Kurve) und die grafischen Entsprechungen der Grössen Energie, Entropie und Temperatur identifizieren.
2. Sie können das Extremalprinzip korrekt formulieren sowie sein Analogon in der Gefässmetapher.
3. Sie können anhand des Extremalprinzips qualitativ erklären, wieso die Temperatur bei einem Phasenübergang konstant bleibt.
4. Sie können anhand des Extremalprinzips qualitativ erklären, wieso sich beim Zugeben von Salz in Wasser der Gefrierpunkt sinkt und der Siedepunkt steigt.
5. Sie können in der Gefässmetapher darstellen, was am Tripelpunkt des Wassers geschieht.

### 3.5.1 Ein kurzes Quiz

Die Lehrperson kann mit den folgenden Einstiegsfragen das für diese Lektion relevante Vorwissen aktivieren. Die Antworten werden im Plenum gesammelt.

- Nenne Vorgänge, in denen Entropie erzeugt wird.
- Bei welchen dieser Vorgänge steigt die Temperatur, bei welchen bleibt sie gleich?

### 3.5.2 Lernaufgabe: Die Preismetapher

Das Krümelmonster hat ein stetes Einkommen von 10 CHF pro Tag. Davon möchte es sich natürlich nur eine Sache kaufen: Kekse! In der Sesamstrasse gibt es dafür zwei Keksgeschäfte:

- Ernie und Bert verkaufen Kekse zu 1 CHF das Stück. Sie haben aber nur 50 Kekse im Angebot.
- Grobis Geschäft hingegen hat eine ungewöhnliche Preistaktik: der erste Keks kostet 10 Rappen, der nächste 20 und so weiter. Die Kekse werden also immer teurer, je mehr man schon gekauft hat!

1. Bei wem sollte das Krümelmonster zuerst einkaufen?
2. Ab welchem Tag ist das andere Geschäft günstiger?
3. Stelle eine Tabelle auf:

Tag	1	2	...
Einkauf bei			
Preis pro Keks (CHF)			

4. Stelle den zeitlichen Verlauf des täglichen Kekspreises grafisch dar. Vergleiche sie mit der ST-Kurve von  $H_2O$  aus der früheren Lektion.
5. Ordne die Wörter

*Einkommen, Preis pro Keks, Grobis Geschäft, Ernie und Berts Geschäft, gekaufte Kekse*

diesen physikalischen Begriffen zu:

*Entropie, Energie, Temperatur, latente Wärme, thermische Wärme*

6. Vervollständige die Sätze:

Das Krümelmonster verteilt sein \_\_\_\_\_ so unter den beiden Geschäften auf, dass die \_\_\_\_\_ so \_\_\_\_\_ wie möglich wird.

Die \_\_\_\_\_ eines Systems teilt sich so in \_\_\_\_\_ und \_\_\_\_\_ auf, dass die \_\_\_\_\_ des Systems so \_\_\_\_\_ wie möglich wird.

### 3.5.3 Einführung der Gefässmetapher

Die  $ST$ -Kurve von Wasser wird noch einmal gezeigt und ihre Bestandteile repetiert. Der Vorgang des Erwärms in der flüssigen Phase wird untersucht. Die Energiezufuhr wird als die Fläche unter der Kurve interpretiert. Durch Spiegelung der Kurve (am Besten auf einer OH-Folie) wird das Erwärmen als das **“Befüllen” der  $TS$ -Kurve** mit einem konstanten Energiestrom dargestellt (Abb. 2.3). Hier wird der konzeptuelle Wandel von “Entropie trägt Energie” zu “Energie bestimmt Entropiemenge” vollzogen: die Kausalität zwischen den Grössen wird umgekehrt.

Im Licht der vorherigen Aufgabe, in der mit einer fixen Geldmenge möglichst viele Kekse zu kaufen waren, kann nun das Extremalprinzip formuliert werden.

*Energie kann zwei Dinge im Eis antreiben: die Temperatur erhöhen oder das Eis schmelzen. Beide Möglichkeiten haben ihr eigenes “Gefäss”. Die Energie verteilt sich so auf die beiden Gefässe, dass die **Gesamtentropie so gross wie möglich wird. (Extremalprinzip der Entropie)***

Die Lehrperson führt Schritt für Schritt die den Grössen  $E$ ,  $T$  und  $S$  entsprechenden grafischen Elemente ein (Abb. 2.5). Die Interpretation der Entropie als Summe der Pegelstände wird hervorgehoben. In jedem der drei Schritte befüllt die Energie dasjenige Gefäss, in dem der Pegelstand am schnellsten steigen wird, in dem also der Spiegel am kleinsten ist (“wo die Kekse am günstigsten sind”). Die Breite des latenten Gefässes wird als die Schmelztemperatur identifiziert.

Die Gefässe sollten korrekt skaliert gezeichnet werden ( $x$ -Achse mit Temperaturskala,  $y$ -Achse mit Entropieskala).

### 3.5.4 Übung: Erweiterung auf zwei Phasenübergänge

*Erweitere die Darstellung um ein drittes Gefäss für den Phasenübergang Wasser-Wasserdampf. Zeichne dieses in der korrekten Breite. Stelle die Vorgänge*

- a) reines Wasser wird erhitzt*
  - b) Wasser verdampft*
  - c) reiner Wasserdampf wird erhitzt*
- grafisch dar (Energiefluss und Pegeländerung).*

### 3.5.5 Übung: Warum fliesst Entropie von heiss nach kalt?

*Wir hatten gesehen, dass Entropie stets von hoher zu niedriger Temperatur fliesst. Aber warum ist das eigentlich so? Wieso fliesst Entropie nicht von kalt nach heiss? Das Extremalprinzip liefert eine Antwort.*

*Stelle dir zwei Körper mit unterschiedlichen Temperaturen vor, die im thermischen Kontakt zueinander sind. Das heisst, Energie kann zusammen mit Entropie zwischen ihnen ausgetauscht werden. Stelle die thermische Energie der beiden Körper vor dem Kontakt als Gefässe dar. Achte dabei auf die Temperaturen! Wie verteilt sich gemäss dem Extremalprinzip die Energie beim Kontakt? Was bedeutet das für die Gesamtentropie und die Temperaturen? Stelle die Endsituation auch grafisch dar.*

Lösung: Abb. 2.4

## 3.6 Weitere Anwendungen des Extremalprinzips

Lernziele:

1. Die Schüler können anhand des Extremalprinzips und ihrem Wissen über Mischentropie qualitativ erklären, wieso sich beim Zugeben von Salz in Wasser der Schmelzpunkt sinkt und der Siedepunkt steigt.
2. Sie können in der Gefässmetapher darstellen, was am Tripelpunkt des Wassers geschieht.

### 3.6.1 Phänomen: Schmelzpunkterniedrigung

Die Lehrperson zeigt ein Glas mit Crasheis, knapp unter  $0^\circ\text{C}$  (Temperaturfühler), z. B. mit Styropor thermisch isoliert. Nun gibt sie Salz hinein. Das Crasheis schmilzt zum Teil, die Temperatur bleibt unter  $0^\circ\text{C}$  (und sinkt leicht).

Erklärung:

- *Thermische Energie wird in latente Energie umgewandelt.*
- *In der Gefässmetapher wird also Energie vom thermischen in das latente Gefäss gegeben.*
- *Dies kann nur daran liegen, dass dabei mehr Entropie entsteht.*
- *Dieses Mehr an Entropie ist die Mischentropie: das geschmolzene Eis kann das Salz auflösen.*

Rechnerische Erklärung (s. Abb. 3.6.1):

$$\text{Zwar ist } S_{\text{lat}} = \frac{E}{T^*} < \frac{E}{T} = S_{\text{th}} \quad (\text{da } T < T^*), \quad (3.1)$$

$$\text{aber } S_{\text{lat}} + S_{\text{mix}} \geq S_{\text{th}}. \quad (3.2)$$

Die latente Entropie wird also von einem “Gratisangebot” (in Energie) von Mischentropie begleitet. Damit wird sie schon bei einer tieferen Temperatur energetisch günstiger als das weitere Erhöhen der Temperatur. Es ist, als wäre das latente Gefäss schmaler, d. h., die Übergangstemperatur ist gesunken.

Die LP zeigt schliesslich ein Bild eines Streufahrzeugs und eines Sacks Streusalz. Sie erläutert, dass bei mit Salz gesättigtem Wasser (359 g/l) der Gefrierpunkt bei  $-21^\circ\text{C}$  liegt.

### 3.6.2 Gefrierpunkterniedrigung

*Aus der Beobachtung, dass Eis in Anwesenheit von Salz **früher schmilzt**, ist nicht unmittelbar klar, dass auch Wasser mit gelöstem Salz auch **später gefriert**. Verfolge anhand der Gefässmetapher, wie sich die Energieverteilung beim Wärmeentzug ändert.*

*Tipp: So, wie bei Wärmezufuhr die Energie stets in das Gefäss geht, in dem der höchste Entropieanstieg zu erwarten ist, wird Energie stets aus dem Gefäss entzogen, in dem die Entropie dadurch am **wenigsten abnimmt**.*

### 3.6.3 Übung: Siedepunkterhöhung

Auch den analogen Effekt der Siedepunkterhöhung sollten die Schüler selbstständig untersuchen können.

*Du hast beim Pastakochen vielleicht schon einmal dieses Phänomen bemerkt: Gibt man das Salz erst dazu, wenn das Wasser kocht, hört das Sprudeln eine kurze Zeitlang auf. Es kann bis zu einer Minute dauern, bis das Wasser wieder siedet.*

*Erkläre dies mit Hilfe der Mischentropie und der Gefässdarstellung.*

Erklärung:

- Beim Zugeben des Salzes entsteht schlagartig mehr Entropie, ohne zusätzliche Energie.

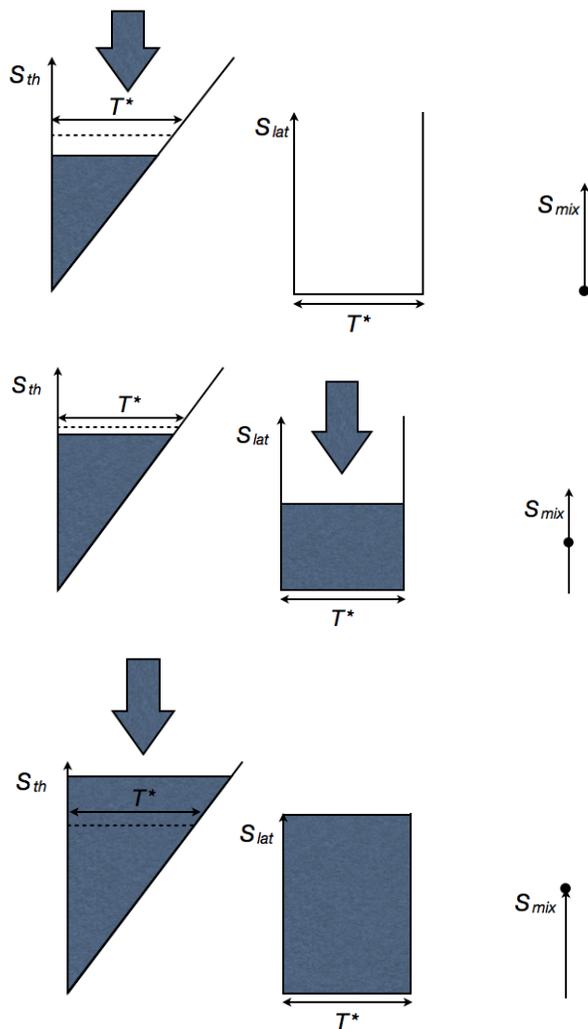


Abbildung 3.9: Schmelzpunktniedrigung in der Gefäßmetapher. Wegen des Gratisangebots and Mischentropie wird das Füllen des latenten Gefäßes schon vor Erreichen von  $T^*$  entropisch günstiger. Die Übergangstemperatur (gestrichelte Linie) liegt unter derjenigen der reinen Lösung.

- Verdampfen gibt einem Zuwachs an Entropie, das Entmischen gibt aber einen kleinen Entropieverlust.
- Insgesamt ist der Entropiezuwachs beim Verdampfen mit Salz geringer als ohne Salz.
- Die Siedetemperatur ist aber jene, ab der Verdampfen mehr Entropie bringt als Erhitzen. Das tritt erst bei einer höheren Temperatur ein.

### 3.6.4 Übung: Wann Salz zugeben?

*Ist es beim Pastakochen besser, das Salz ins kalte oder erst ins kochende Wasser zu geben? Bei welcher Variante kocht das Salzwasser schneller?*

Antwort: Es ist egal. Dem Topf muss einfach genug Energie zugeführt werden, um in den Zustand “kochendes Wasser mit gelöstem Salz” zu kommen. Die dafür nötige Zeit ist allein durch die Leistung der Herdplatte bestimmt. Es ist egal, auf welchem Weg der Endzustand erreicht wird.

### 3.6.5 Phasenkoexistenz

Schliesslich kann, bei geeignetem Vorwissen, behandelt werden, wie sich der Druck auf die Phasenübergänge des Wassers auswirkt. Die Schüler sollten wissen, dass der Siedepunkt von Wasser bei geringerem Druck abnimmt. Die Lehrperson informiert über den analogen, wenn auch weitaus geringeren Effekt der Gefrierpunkterhöhung. Bei einem Druck von 611,657 Pa (ca. 6 mbar) treffen sich Gefrier- und Siedepunkt bei 0,01 °C.

In der Gefässmetapher werden die beiden latenten Gefässe (für die Übergänge Eis-Wasser und Wasser-Wasserdampf) gleich breit. Jede zugeführte Energiemenge verteilt sich auf beide Gefässe. (Das Verteilungsverhältnis hängt vom verfügbaren Volumen ab). Dabei bleiben Temperatur und Druck gleich gross, ein Tripelpunkt ist also ein sehr gutes Temperaturnormal! Tatsächlich sind Kelvin-Skala und Celsius-Skala durch

$$T(\text{Tripelpunkt von H}_2\text{O}) = 273,16 \text{ K} = 0,01 \text{ °C} \quad (3.3)$$

definiert.

# Literaturverzeichnis

- [1] C. Shannon, *A Mathematical Theory of Communication*, Bell System Technical Journal, Vol. 27, pp. 379–423, 623–656 (1948)
- [2] M. Tribus, E. C. McIrvine, *Energy and information*, Scientific American, 224 (1971)
- [3] F. Herrmann, *Der Karlsruher Physikkurs: Ein Lehrbuch für die Sekundarstufe 2. Band 2: Thermodynamik*, Aulis-Verlag, 5. Auflage (2010)
- [4] D. Plappert, *Kumulatives Lernen – die Bildung des Entropiebegriffs in der Sekundarstufe I*, Praxis der Naturwissenschaften – Physik in der Schule, 53 (2004) 4, S. 14–25
- [5] D. Plappert, *Energie und Entropie im Kontext von Wärmekraftwerken*, Vortrag, [www.plappert-freiburg.de](http://www.plappert-freiburg.de) (2011)
- [6] A. Dabelow, *Wärmelehre mit der Entropie – Evaluation eines Unterrichtskonzepts*, Dissertation an der PH Weingarten (2009)
- [7] H. Fuchs, *Mehr als Sie je über Entropie wissen wollten...*, Material zur Vorlesung “Naturwissenschaft und Public Story Telling”, Zürcher Hochschule Winterthur (2004)