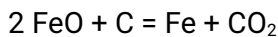
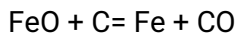




Bestimmung der substanziellen Zusammensetzung eines Einsatzmaterials mithilfe thermodynamischer Berechnungen

Um die Wärme- und Massen-Bilanz eines Prozesses zu erstellen, müssen wir wissen, welche Substanzen in dem Prozess eingesetzt werden. Z.B. der Kohlenstoffbedarf bei der Eisenherstellung hängt davon ab, ob Eisen in den Einsatzstoffen als FeO, Fe₂O₃, oder FeCO₃ existiert.

Wenn der FeO- Gehalt im Einsatzstoff bekannt ist, so können wir nach den Reaktionen



den Kohlenstoffbedarf und die Wärmebilanz abschätzen.

Wir erhalten meist nur die elementare Zusammensetzung der Einsatzstoffe. Zum Beispiel, bei Kupfererzen werden die elementaren Konzentrationen (As, Cu, Fe, Sb, S) im Erz deklariert, wobei es unbestimmt ist, welche Substanzen im Einsatzstoff vorhanden sind, ob dabei CuS, Cu₂S, FeS, FeS₂, CuFeS₂ etc. vorliegt.

Für die Batteriepaste, die beim Blei-Recycling aus Altbatterien anfällt, werden die As-, Bi-, Cu-, Pb-, S-, Sb-Konzentrationen angegeben. Blei existiert in der Batteriepaste als PbO, PbO₂, PbSO₄, etc. und zum Teil elementar. Erst wenn wir die Konzentrationen dieser Bleiverbindungen kennen, können wir ja die Wärme- und Massen-Bilanz erstellen.

Die Phasenanalyse der Einsatzstoffe zur Bestimmung der substanziellen Zusammensetzung ist kostenintensiv und oft genug nicht zuverlässig. In den meisten Fällen ist der Zustand der Mischung näherungsweise im Bereich der minimalen freien Energie und der maximalen Entropie. Daher kann die mögliche Zusammensetzung der Einsatzstoffe mit Hilfe der thermodynamischen Berechnungen ausreichend genau abgeschätzt werden. Die berechneten Zusammensetzungen können gelegentlich durch eine Phasenanalyse überprüft werden.

Das Problem haben wir seltener in Erzen oder natürlichen Stoffen, da meist eine vollständige elementare Analyse vorliegt. Aus der möglichen Kombination der Elemente ergibt sich fast immer nur eine bestimmte substanzielle Zusammensetzung.

Die Berechnungsmethode zur Bestimmung der substanziellen Zusammensetzung ist für jeden speziellen Fall unterschiedlich. Wenn die gelieferten Einsatzstoffe in Prozessen bei hohen Temperaturen entstehen, muss die Oxidation während der Abkühlung und Lagerung berücksichtigt werden.

Im Allgemeinen werden Berechnungen unter Berücksichtigung der folgenden Kriterien bzw. Einschränkungen durchgeführt:

Minimale Gibbs'sche Freie Energie, wenn ein im Prozess einzusetzendes Material vorher für eine längere Zeit in einer bestimmten Umgebung gelagert ist, kann die substanzielle Zusammensetzung mit Hilfe der thermodynamischen Berechnungen ausgehend von einem näherungsweisen Gleichgewichtszustand abgeschätzt werden. D.h.: der Zustand mit der minimalen Gibbs'schen freien Energie (oder mit der minimalen freien Enthalpie).

Maximale Entropie: Mehrere mögliche Zusammensetzungen mit der minimalen freien Energie werden im Bereich der möglichen Schwankung ermittelt. Es wird angenommen, dass der Zustand mit der möglichst höchsten Entropie der wahrscheinlichste ist.

Das Sauerstoffpotential in der Umgebung des Entstehungsprozesses bzw. während der Lagerung des Materials muss mit dem Sauerstoffpotential in dem berechneten Zustand vergleichbar sein.

Die Elementare Summe muss im berechneten Zustand näherungsweise dem Wert von 100% entsprechen.

Das Material darf nur aus einem Prozess stammen. Substanzielle Zusammensetzung einer Material-Mischung aus zwei oder mehr Prozessen kann nicht mit thermodynamischen Berechnungen, basierend auf die Elementaranalyse ermittelt werden. Die Mischung sollte unter den selben Bedingungen und in dem selben Zeitraum entstanden sein.

Die oben gelisteten Kriterien sind nicht die "5 Gebote", oder sie sind kein "kategorischer Imperativ". In bestimmten speziellen Fällen kann ein Kriterium unberücksichtigt bleiben. Wenn ein Kriterium unberücksichtigt bleibt, müssen wir jedoch die Vernachlässigung gut begründen. Wenn beispielsweise in einer Mischung bestehend aus Eisen und Sauerstoff und ohne elementares Eisen die molare Relation von $\text{Fe/O}=1/1$ [mol/mol] ist, so besteht die Mischung sehr wahrscheinlich aus FeO.

Mischung	Fe (s) [mol]	Fe ₂ O ₃ (s) [mol]	Fe ₃ O ₄ (s) [mol]	FeO (s) [mol]
1	0.25	0	0.25	0
2	0.22	0	0.22	0.12
3	0.066	0.066	0	0.802
4	0	0	0	1

Es ist anzunehmen, dass die nach den obigen Kriterien berechnete Zusammensetzung nicht exakt, sondern nur näherungsweise die tatsächliche Zusammensetzung einer Mischung ist. Zumal liefern die elementaren Analysen eines Einsatzstoffs auch nicht die gleichen Ergebnisse. Aus der elementaren Analyse können wir näherungsweise abschätzen, welche Elemente in einem Prozess eingesetzt werden. Dies gilt auch für die berechnete substanzielle Zusammensetzung der Einsatzstoffe.

Wenn wir die Wärme- und Massenbilanz eines Prozesses mit der nach obigen Kriterien berechneten Zusammensetzung der Einsatzstoffe erstellen, erzielen wir eine ausreichende Übereinstimmung mit den Messdaten des Prozesses.

1. Gibbs'sche Freie Energie als Kriterium bei der Bestimmung des möglichen Zustands

In einem thermischen Prozess entsteht eine flüssige Phase (z.B. Schlacke) bestehend hauptsächlich aus Elementen Fe, Si, O bei 1500°C.

Die elementare Analyse in %-Masse [kg/kg]:

Fe %: 54.8

Si %: 13.78

Nach dieser Messung ergibt sich die Sauerstoffkonzentration O% von ca. 31.4.

In der folgenden Tabelle wird die Berechnung der relativen Molenzahl der Elemente dargestellt.

	w [kg/kg]	M [g/mol]	n [mol/kg]=w/M	rel. mol= n _i /n _{Si}
Fe	0.5481	55.85	9.81	2
Si	0.1378	28.01	4.91	1
O	0.314	16	19.63	4
Summe	1			

Tab. 1.1: Berechnung der relativen Molenzahl entsprechend der relativen Masse [kg/kg].

Die relative molare Zusammensetzung der Mischung nach Tabelle 2.1.1 ist **Fe_{2n}Si_nO_{4n}**. Entsprechend der relativen molaren Masse der Elemente sind zahlreiche Zusammensetzungen möglich.

Die Mischung kann am wahrscheinlichsten aus den Substanzen Fe(s), FeO(s), Fe₂O₃ (s), Fe₃O₄ (s), SiO₂ (s) und Fe₂SiO₄ (s) bestehen.

In der folgenden Tabelle werden drei Auswahl aus den zahlreich möglichen Zusammensetzungen als Beispiel dargestellt.

Substanz	I	...	II	...	III
FeO [mol]	2	...	1	...	0
SiO ₂ [mol]	1	...	0.5	...	0
Fe ₂ SiO ₄ [mol]	0	...	0.5	...	1
Summe [mol]	3		2		1

Tab. 1.2: Drei Auswahl der möglichen substanziellen Zusammensetzungen der Mischung entsprechend der elementaren Analyse in Tab. 2.1.1

Die molare Gibbs'sche freie Enthalpie einer Substanz in einer Mischung

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^0 + R \cdot T \cdot \ln a_i \quad (1)$$

Die Gibbs'sche freie Enthalpie der Mischung

$$G = \sum_i n_i \cdot \bar{G}_i = \sum_i n_i \cdot (\bar{G}_i^0 + R \cdot T \cdot \ln a_i) \quad (2)$$

In einer näherungsweise idealen Mischung ist die Gibbs'sche freie Enthalpie

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^0 + R \cdot T \cdot \ln x_i \quad (3)$$

Im Folgenden wird die Gibbs'sche freie Enthalpie der möglichen Zustände dargestellt.

		I	II	III
	$\bar{G}_i^0 [J/mol]$	$n_i \cdot (\bar{G}_i^0 + R \cdot T \cdot \ln x_i)$	$n_i \cdot (\bar{G}_i^0 + R \cdot T \cdot \ln x_i)$	$n_i \cdot (\bar{G}_i^0 + R \cdot T \cdot \ln x_i)$
Fe ₂ SiO ₂	-2 036 422	0	-1 028 429	-2 036 422
FeO	-474 164	-960 283	-484 382	0
SiO ₂	-1 088 870	-1 105 065	-554 653	0
Summe		-2 065 348	-2 067 464	-2 036 422

Tab. 1.3: Freie Enthalpie der Schmelze entsprechend der ausgewählten substanziellen Zusammensetzungen in Tab. 1.2.

Nach den Berechnungsergebnissen ist der wahrscheinlichste Zustand der Zweite von den ausgewählten Zuständen, da der Zustand mit der geringsten freien Energie ist.

Aus den obigen Kombinationen ergibt sich die folgende Massen-Konzentration in %

Substanz	I	...	II	...	III
Fe ₂ SiO ₄ [%]	0.00	...	50.00	...	100.00
FeO [%]	70.51	...	35.26	...	0.00
SiO ₂ [%]	29.49	...	14.74	...	0.00
Summe	100.00		100.00		100.00

Tab. 1.4: Mögliche relative Konzentrationen [kg/100 kg] der Substanzen in der Mischung nach Tab.2.1.3.

In der obigen Berechnung werden nur drei Substanzen berücksichtigt, und nur drei möglich substanzielle Berechnungen durchgeführt.

Solche Berechnungen werden in der Regel wird mit einer entsprechenden Anwendung für thermodynamische Berechnungen durchgeführt, in der die substanzielle Zusammensetzung der Mischung unter Berücksichtigung aller Prozess relevanten Substanzen und bei minimaler Gibbs'sche freien Energie ausreichend genau ermittelt werden.

Im Folgenden werden die Ergebnisse einer solchen Berechnung tabellarisch dargestellt.

Nach der Berechnung ist der wahrscheinlichste Zustand zwischen der Auswahl I und II.

	w% [kg/kg]	x [mol/mol]
Fe (I)	0	0
Fe₂SiO₄ (I)	22.7	0.090
Fe ₃ O ₄ (I)	1.03	0.0036
FeO (I)	53.5	0.60
FeSi (I)	4.12E-08	3.96E-10
Si (I)	0	0
SiO₂ (I)	22.8	0.31

Tab. 1.5: wahrscheinlichste Zusammensetzung der flüssigen Phase bei 1500°C nach den thermodynamischen Berechnungen entsprechend der elementaren Analyse in Tabelle 2.1.1. (FeOSi.eq)

2. Entropie als Kriterium bei der Bestimmung des möglichen Zustands

Bei den Berechnungen zur Bestimmung der substanziellen Zusammensetzung der Mischungen wird der Zustand mit der möglichst höchsten Entropie als der wahrscheinlichste angenommen.

Die Entropie einer Substanz in einer Mischung

$$\bar{S}_i = \bar{S}_i^o - R \cdot \ln a_i \quad (4)$$

Die Entropie der Mischung

$$S = \sum n_i \cdot \bar{S}_i = \sum n_i \cdot (\bar{S}_i^o - R \cdot \ln a_i) \quad (5)$$

Darin sind:

$\bar{S}_i^o [J/mol]$: molare Entropie einer Substanz als Reinstoff

Die elementare Analyse einer Mischung, die beim Recycling von Autobatterien anfallen (sog. "Akkupaste") zeigt die folgende Tabelle. Die restliche Masse ist überwiegend Sauerstoff, und existiert in Metall-Oxyden oder in Metall-Sulfaten.

Element	Mass%[kg/kg]
Bi	0.01
Cl	0.1
Cu	0.1
Fe	0.1
Na	0.1
Pb	83
S	2.5
Sb	1
SiO ₂	0.75
Summe	87.66

Tab. 2.1:Elementare Zusammensetzung von Akkupaste

Substanz	Mass.% [kg/kg]
Bi ₂ O ₃ (s)	0.011
CuO (s)	0.125
Fe ₂ O ₃ (s)	0.143
Na ₂ SO ₄ (s)	0.109
NaCl (s)	0.164
Pb ₂ SiO ₄ (s)	3.273
PbCl ₂ (s)	0.001
PbO (s)	26.096
PbO.PbSO ₄ (s)	40.585
PbO ₂ (s)	26.409
PbSiO ₃ (s)	1.695
PbSO ₄ (s)	0.044
Sb ₂ O ₃ (s)	1.198
SiO ₂ (s)	0.002
Summe	99.857

Tab. 2.2: Substanzielle Zusammensetzung der Paste bei zusätzlicher Sauerstoffmasse von ca. 12.2[kg O/100 kg Paste] (Akkupaste.25C.eq1)

Bei den Berechnungen wird der Sauerstoffgehalt der Mischung variiert und die möglichen substanziellen Zusammensetzungen berechnet. Die Berechnungsergebnisse werden in den folgenden Grafiken dargestellt.

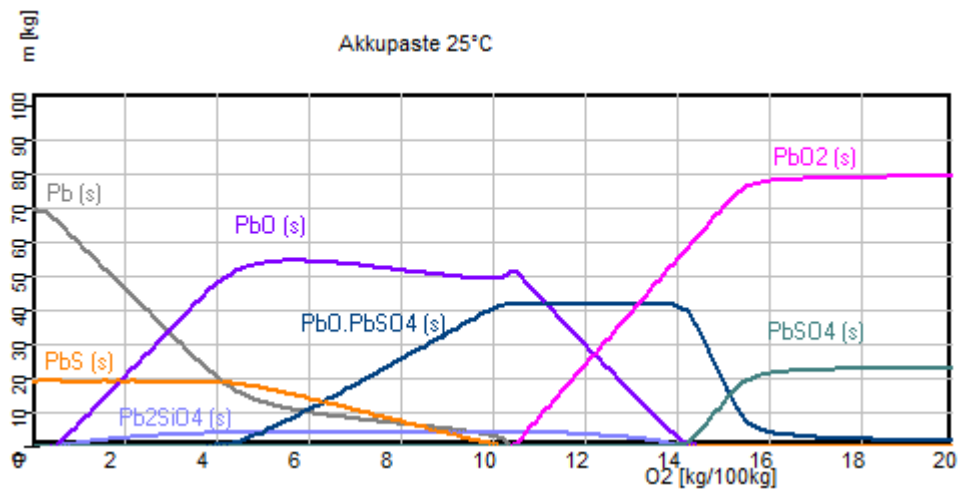


Abb. 2.1: Mögliche Pb-Verbindungen in Abhängigkeit von der Sauerstoffmasse in der Paste-Mischung von 100 [kg] (Akkupaste.25C.eq1)

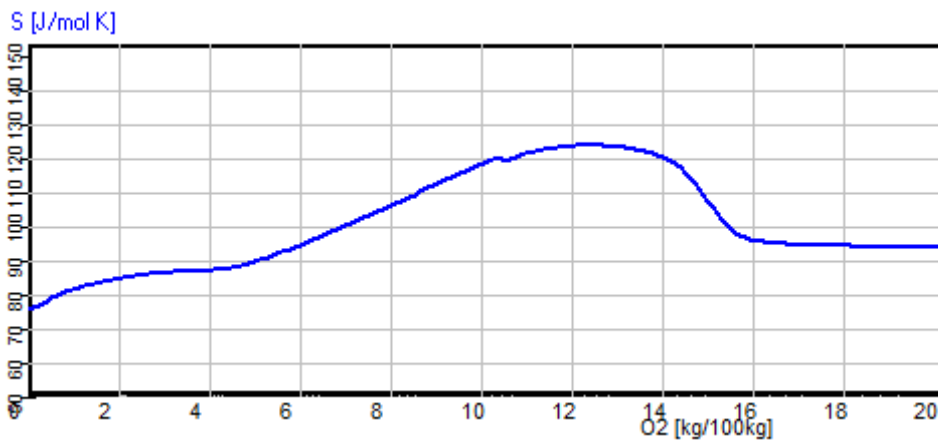


Abb. 2.2: Molare Entropie der Paste-Mischung in Abhängigkeit von der Sauerstoffmasse in Paste-Mischung von 100 [kg] (Akkupaste.25C.eq1)

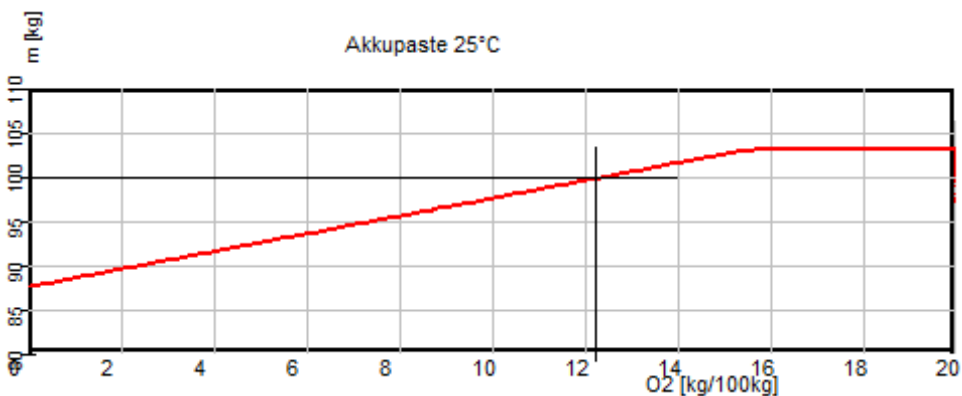


Abb. 2.3: Summe der Masse der berechneten Verbindungen in Abhängigkeit von der Sauerstoffmasse in Paste-Mischung (Akkupaste.25C.eq1)

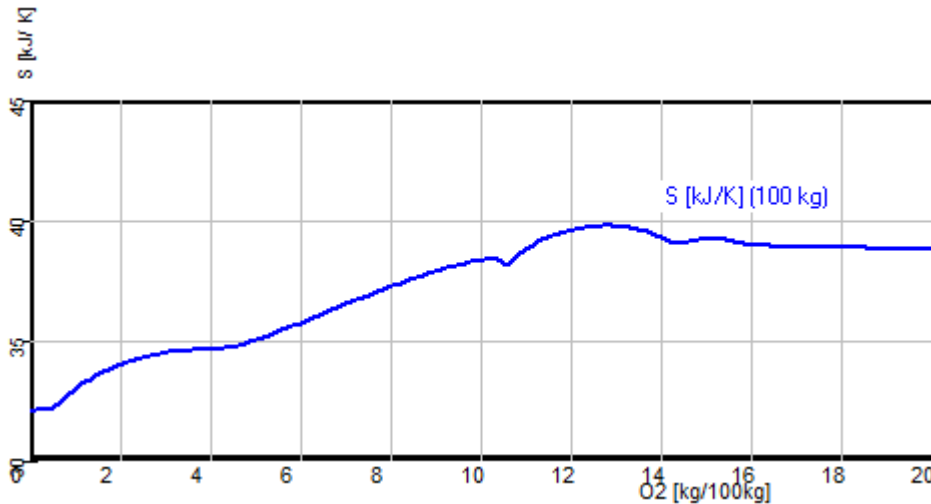


Abb. 2.4: Entropie der Paste-Mischung in Abhängigkeit von der Sauerstoffmasse in Paste-Mischung (Akkupaste.25C.eq1)

Der wesentliche Grund der Berücksichtigung der substanziellen Zusammensetzung im höchsten Entropiezustand liegt darin, dass der höchste Entropiezustand statistisch wahrscheinlichste ist. In Übungen die Statistische Bedeutung der Entropie dargestellt. Weiterhin muss es jedoch berücksichtigt werden, ob die berechnete substanzielle Zusammensetzung auch praktisch möglich ist.

Es ist unwahrscheinlich, dass in Akkupaste z.B. PbS existiert.

Der Zufall kann dabei nicht ausgeschlossen werden, dass die berechnete Zusammensetzung am höchste Entropiezustand gleichzeitig einer elementaren Summe der prozentualen Massenanteile von ca. 100% entspricht. Solche Übereinstimmungen werden bei mehreren Berechnungen oft genug festgestellt.

3. O₂-Potential als Kriterium bei der Bestimmung des möglichen Zustands

Wenn wir die mögliche Zusammensetzung einer Mischung (z.B. einer Schlacke aus einem thermischen Reduktionsprozess) durch thermodynamische Berechnungen abschätzen wollen, muss u.a. der Sauerstoffgehalt der Mischung bekannt sein. Der Sauerstoffgehalt in der Mischung entspricht dem chemischen Potential des Sauerstoffs in der Umgebung der Mischung.

Molare freie Energie einer Substanz wird auch chemisches Potential μ genannt.

Das chemische Potential einer Substanz in einer Liquidphase ist definiert durch

$$\mu_{i(l)} = \bar{G}_{i(l)} = \bar{G}_{i(l)}^0 + R \cdot T \cdot \ln a_i = \bar{G}_{i(l)}^0 + R \cdot T \cdot \ln (x_i \cdot \gamma_i) \quad (6)$$

Die Definition des chemischen Potentials einer Substanz in einer Gasphase :

$$\mu_{i(g)} = \bar{G}_{i(g)} = \bar{G}_{i(g)}^0 + R \cdot T \cdot \ln f_i = \bar{G}_{i(g)}^0 + R \cdot T \cdot \ln (\phi \cdot y_{i(f)}) \quad (7)$$

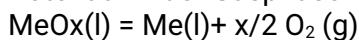
Wird $\bar{G}_{i(l)} = \bar{G}_{i(g)}$, findet keine Reaktion statt. Es ist der Gleichgewichtszustand. Wir sprechen von "dem chemischen Potential von i im System": μ_i .

Im Gleichgewichtszustand gelten:

$$\begin{aligned} \mu_i &= \mu_{i(l)} = \mu_{i(g)} \\ \mu_i &= \mu_{i(l)} = \bar{G}_{i(l)}^0 + R \cdot T \cdot \ln a_i \end{aligned} \quad (8)$$

$$\mu_i = \mu_{i(g)} = \bar{G}_{i(g)}^0 + R \cdot T \cdot \ln f_i \quad (9)$$

In einer oxidischen Schmelze entspricht die MeOx- Konzentration einem O₂-Partialdruck bzw. einem O₂-Potential in der Gasphase nach der Reaktion



$$K = \frac{f_{\text{O}_2}^{x/2} \cdot a_{\text{Me}}}{a_{\text{MeOx}}}$$

Mit dem Ausdruck "**Sauerstoffpotential in der Schmelze**" wird gemeint: die molare freie Enthalpie des Sauerstoffs in der Gasphase, das bei einem Gleichgewichtszustand mit der MeOx- Konzentration in der Schmelze gleichzeitig existieren würde.

Bei Reduktionsprozessen, $P_{\text{O}_2} < 10^{-7} [\text{bar}]$, existiert kaum O₂ in der Gasphase. Daher wird oft vom "O₂-Potential" oder auch vom "P_{co}/P_{co2} -Verhältnis" in der Umgebung der Schlacke nach der Reaktion $\text{CO} + 1/2 \text{ O}_2 = \text{CO}_2$ gesprochen.

Beispiel

Bestimmung der substanziellen Zusammensetzung der Flugstäube:

Die Abgase aus dem Reduktions-Prozess der Batteriepaste werden erst bei 800[C] nachverbrannt und anschließend in einem Kessel auf 350°C abgekühlt. O₂-Partialdruck im Kessel beträgt ca. 1 [bar]

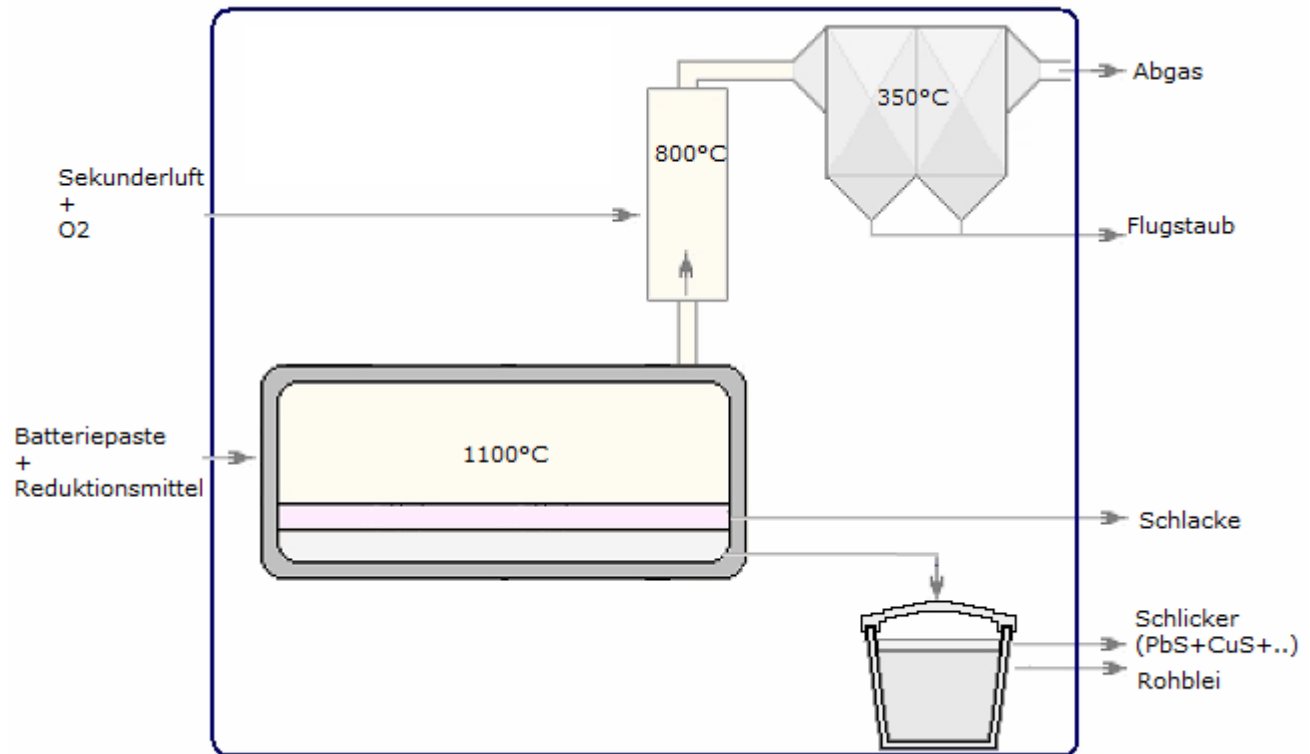


Abb.3.1: Schematische Darstellung des Prozesses für Pb-Recycling aus Batteriepaste.

	Mass % [kg/kg]
As	1
Cd	6
Cl	0.4
Pb	62
S	9
Sb	0.5
Tl	0.1
Zn	1.2
Summe	80.2

Tab. 3.1: Elementare Zusammensetzung der Flugstäube im Kessel. Die fehlende Masse ist nahezu vollständig Sauerstoff. (FlugStaub350C.eqI)

Bei den Berechnungen wird die Sauerstoffmenge in den Stäuben variiert und die mögliche substanzielle Zusammensetzung der Stäube ausgehend von einem näherungsweise thermodynamischen Gleichgewichtszustand im Kessel berechnet.

Abb. 3.2. zeigt die Berechnungsergebnisse.

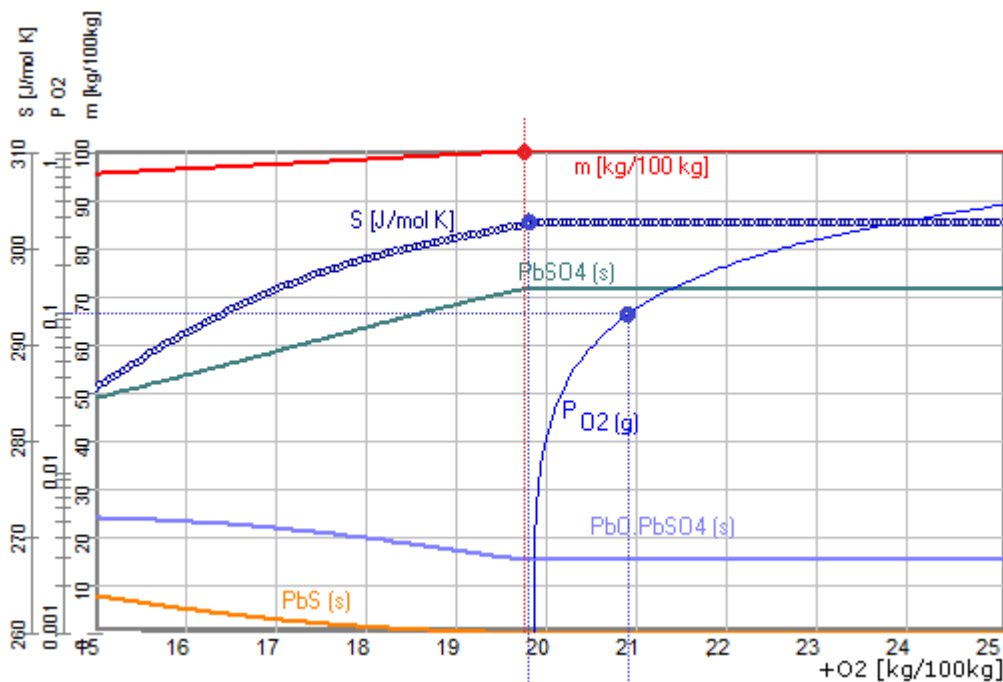


Abb.3.2: Möglicher Gehalt von PbO (s), PbS (s), PbSO₄ (s), PbO.PbSO₄ (s) in 100 kg Flugstaub in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt der Stäube bei 350[°C] und 1 [bar].

Nach den Berechnungen beträgt der maximale Sauerstoffgehalt:
19.9 [kg-Sauerstoff/100 kg-Mischung].

Dieser Zustand kann erzielt werden, wenn $P_{O_2} > 0.01$ [bar] beträgt. Eine Erhöhung des O₂-Partialdrucks hat keinen Einfluss mehr auf den O₂-Gehalt der Stäube (Sättigung)

	m [kg]
As ₂ O ₅ (s)	1.53
CdCl ₂ (s)	0.798
CdO (s)	5.20
CdSO ₄ (s)	1.78
PbCl ₂ (s)	0.288
PbO (s)	0.17
PbO.PbSO ₄ (s)	13.30
PbO ₂ (s)	0.00
PbSO ₄ (s)	74.89
Sb ₂ O ₃ (s)	0.598
TiCl (s)	0.12
ZnO (s)	1.49
ZnSO ₄ (s)	0.00
	100.

Tab. 3.2: Substanzielle Zusammensetzung der Flugstäube im Kessel bei 350[°C] und 1 [bar] nach der elementaren Analyse in Tabelle 3.1.

Wenn die Flugstäube nach der Abkühlung (beispielsweise bis auf 25°C) in einem Prozess erneut eingesetzt werden, dann muss die mögliche substanzielle Zusammensetzung bei 25 °C erneut ermittelt werden.

Das Folgende Beispiel zeigt den Verlauf der Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Temperatur unter 1 [bar] bei einem O₂-Partialdruck von $P_{O_2} = 0.2$ [bar].

T [C]	P O ₂ [bar]	CdO [%]	CdSO ₄ [%]	CdCl ₂ [%]	PbO [%]	PbO.PbSO ₄ [%]	PbSO ₄ [%]	TiCl [%]	ZnO [%]
100	0.21	5.93	0.42	0.93	0.02	10.67	78.34	0.12	1.49
200	0.21	5.65	0.95	0.88	0.05	11.75	76.96	0.12	1.49
300	0.21	5.34	1.51	0.83	0.12	12.80	75.55	0.12	1.49
400	0.21	5.06	2.02	0.77	0.22	13.72	74.30	0.12	1.49

Tab. 3.3: Hauptbestandteile der Flugstäube in einem Gleichgewichtszustand in Abhängigkeit von der Temperatur unter 1 [bar] und P_{O₂}=0.2 [bar]..

Wenn die Berechnungen eine große Schwankung liefern, dann hängt die Entscheidung davon ab, wie die Abkühlung zustande kommt, ob bei ausreichendem Luft und Wirbelung oder unter Luft-Ausschluss. Bei schneller Abkühlung kann die Zusammensetzung bei 350°C auch für 25°C angenommen werden.

4. Natürliche Stoffe

Die substanzielle Zusammensetzung der natürlichen Stoffe (z.B. Erze) kann nahezu immer ausgehend von einem thermodynamischen Gleichgewichtszustand ermittelt werden, weil die Formation der Substanzen in einem langen Zeitraum von mehreren Tausend Jahren stattfindet.

Da bei Erzen meist eine vollständige elementare Analyse vorliegt, ergibt sich oft nur eine bestimmte substanzielle Zusammensetzung aus der Kombination der Elemente.

Im Folgenden werden Berechnungsergebnisse zur Bestimmung der substanziellen Zusammensetzung der Erde aus der Steinkohlegrube basierend auf der elementaren Analyse dargestellt.

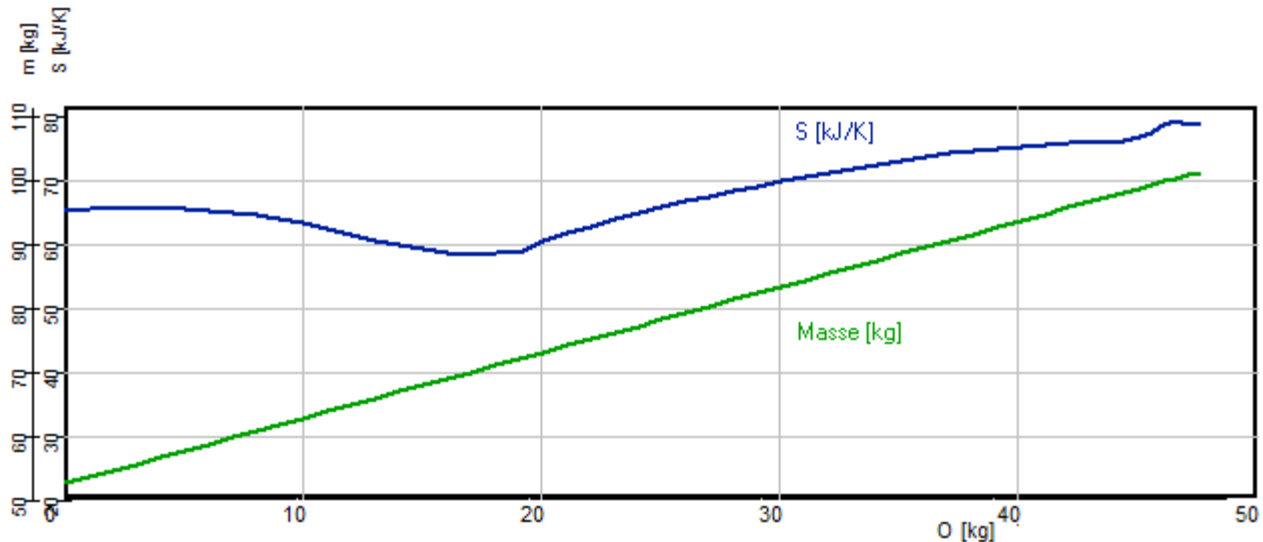


Abb. 4.1: Entropie und Masse der Erde aus der Steinkohlegrube in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt in der Mischung bei 25°C und 1[bar]

Gemessene elementare Zusammensetzung der Erde

Element	Masse [%]
Si	27.11
Al	13.76
Fe	4.197
K	4.981
Ti	0.599
Mg	0.603
Na	0.742
P	0.0873
C	0.546
Summe	52.63

Berechnete substanzielle Zusammensetzung bei maximaler Entropie der Mischung

	m [%]	α
Al ₂ O ₃ (s)	4.97	0.04708
Al ₂ SiO ₅ (s)	33.44	0.1997
C (s)	0.546	0.04398
Fe (s)	0.637	0.01107
Fe ₂ SiO ₄ (s)	1.163	0.00553
FeO (s)	0.144	0.00194
FeSiO ₃ (s)	6.649	0.04881
K ₂ Si ₂ O ₅ (s)	12.73	0.05745
K ₃ PO ₄ (s)	0.600	0.00273
MgSiO ₃ (s)	2.485	0.02395
Na ₂ SiO ₃ (s)	1.965	0.01556
SiO ₂ (s)	32.77	0.52778
TiO ₂ (s)	1.000	0.0121
Summe	99.09	0.99769

(RuhrSteinkohleSand.eql)

Anhang: Berechnung der Entropie eines Systems nach statistischer Thermodynamik

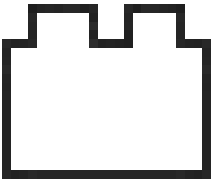
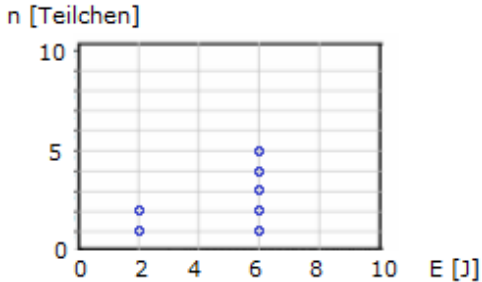
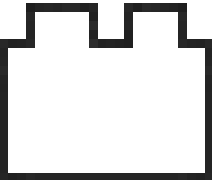
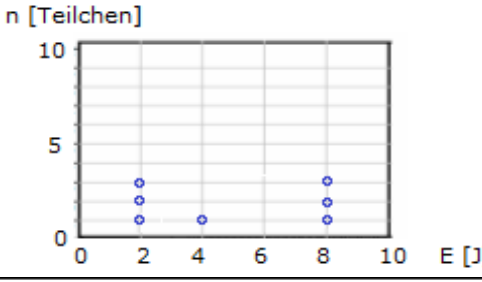
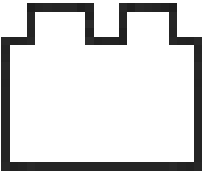
Das folgende Beispiel zeigt die physikalische Bedeutung der Entropie, und warum der maximale Entropiezustand für die Berechnung bzw. für die Abschätzung der substanziellen Zusammensetzung berücksichtigt werden sollte.

In einem System existieren 7 Teilchen, 4 möglicher Energiezustand: 2, 4, 6, 8 [J].

Wahrscheinlichkeit bzw. Anzahl der möglichen Verteilungen: $\Omega = (\sum n_i)! / (\prod n_i!)$,

Energie des System: $E = \sum (n_i \cdot E_i) = 34 \text{ [J]}$,

Entropie: $S = k \cdot \ln \Omega \text{ [J/K]}$; $\bar{S} = R \cdot \ln \Omega \text{ [J/mol} \cdot \text{K]}$,

Möglichkeit	Wahrscheinlichkeit Ω , Energie E und Entropie S
	$\Omega = \frac{(2+0+5+0)!}{2! \cdot 0! \cdot 5! \cdot 0!} = 21$ $E = 2 \cdot 2 + 0 \cdot 4 + 5 \cdot 6 + 0 \cdot 8 = 34 \text{ [J]}$ $S = 8.314 \cdot \ln(21) = 25.3 \text{ [J/molK]}$
	$\Omega = \frac{(3+1+0+3)!}{3! \cdot 1! \cdot 0! \cdot 3!} = 140$ $E = 3 \cdot 2 + 1 \cdot 4 + 0 \cdot 6 + 3 \cdot 8 = 34 \text{ [J]}$ $S = 8.314 \cdot \ln(140) = 41.1 \text{ [J/molK]}$
	$\Omega = \frac{(1+3+2+1)!}{1! \cdot 3! \cdot 2! \cdot 1!} = 420$ $E = 1 \cdot 2 + 3 \cdot 4 + 2 \cdot 6 + 1 \cdot 8 = 34 \text{ [J]}$ $S = 8.314 \cdot \ln(420) = 50.2 \text{ [J/molK]}$ <p>wahrscheinlichster Zustand</p>
	$\Omega = \frac{(3+0+2+2)!}{3! \cdot 0! \cdot 2! \cdot 2!} = 210$ $E = 3 \cdot 2 + 0 \cdot 4 + 2 \cdot 6 + 2 \cdot 8 = 34 \text{ [J]}$ $S = 8.314 \cdot \ln(210) = 44.5 \text{ [J/molK]}$
	$\Omega = \frac{(0+5+1+1)!}{0! \cdot 5! \cdot 1! \cdot 1!} = 42$ $E = 0 \cdot 2 + 5 \cdot 4 + 1 \cdot 6 + 1 \cdot 8 = 34 \text{ [J]}$ $S = 8.314 \cdot \ln(42) = 31.1 \text{ [J/molK]}$

Vergleichen Sie die Boltzmann-Verteilung mit der wahrscheinlichsten Verteilung bei $\Omega=420$