

Der Entropiebegriff in der Thermodynamik und der Statistischen Mechanik

Kurt Schönhammer

INSTITUT FÜR THEORETISCHE PHYSIK

UNIVERSITÄT GÖTTINGEN

Inhaltsangabe

- Zur historischen Entwicklung der Thermodynamik
- Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik in verschiedenen Abstraktionsgraden
- Ein Beispiel zum Anwachsen der Entropie: das Gibbssche Paradoxon
- Statistische Mechanik: der Entropiebegriff in mikroskopischer Beschreibung
- “Reduzierte” Beschreibung: “relevante” Entropie und Informationsentropie
- Ausblick

Zur historischen Entwicklung der Thermodynamik

Die **Thermodynamik** (besser: **Thermostatik**) entstand als phänomenologische Theorie zum Verständnis des **Wirkungsgrades von Dampfmaschinen** (S. Carnot, 1824).

In der Thermodynamik treten zwei Begriffe auf, die in der klassischen Mechanik nicht vorkommen:

- Temperatur
- Wärmemenge

Der Temperaturbegriff ist auch Nichtphysikern wohlbekannt.

Noch Carnot glaubte an einen **“Wärmestoff”** (Kaloricum) und erst Mitte des 19. Jahrhunderts setzte sich die Einsicht durch, dass **Wärme** eine Form von **Energie** ist.

Der **1.Hauptsatz** der Thermodynamik ist der **Energieerhaltungssatz**.

Der 2.Hauptsatz der Thermodynamik:

Es gibt verschiedene Formulierungen des 2.Hauptsatzes der Thermodynamik, der für die Physik makroskopischer Systeme eine fundamentale Rolle spielt. Hier sind drei Versionen mit zunehmendem Abstraktionsgrad:

- A) Bringt man einen warmen und einen kalten Körper in thermischen Kontakt, so wird der warme kälter und der kalte wärmer. Der umgekehrte Vorgang, bei dem der wärmere noch wärmer und der kältere noch kälter wird, findet **spontan** (d.h. ohne anderweitige Änderungen) nicht statt.

- B) Es ist nicht möglich, eine periodisch arbeitende Maschine zu konstruieren, bei der nach einem Umlauf die **einzigsten** Änderungen in der umgebenden Welt darin bestehen, dass Arbeit geleistet wurde und nur **ein** Wärmereservoir abgekühlt wurde.

Der 2.Hauptsatz der Thermodynamik : Fortsetzung

Vor der dritten Version einige Anmerkungen:

Die Form A) kennt jeder (“der Kaffee wird kalt”).

In B) kommt der Begriff **Arbeit** vor. Ein typisches Beispiel ist das Anheben eines Gewichts. In dieser Form verbietet der 2. Hauptsatz zum Beispiel, dass ein Ozeandampfer die zum Betrieb seiner Maschine erforderliche Energie aus dem Wärmehalt des Ozeans entnimmt, auf dem er fährt (“**Perpetuum mobile 2.Art**”). Man benötigt mindestens **zwei** Wärmereservoirs, um eine Maschine zu bauen, die **zyklisch** Arbeit leistet.

C) Die **Entropie** S eines abgeschlossenen Systems kann niemals abnehmen. Sie “nimmt zu”

$$S_{\text{End}} > S_{\text{Anf}}$$

bei allen natürlichen, mit **endlicher** Geschwindigkeit verlaufenden Prozessen.

Offensichtlich erfordert diese Version diverse Definitionen und Anmerkungen!

Zur Definition der Entropie in der Thermodynamik:

Die Entropie wird zunächst für **abgeschlossene Systeme** definiert, die sich im “**thermischen Gleichgewicht**” befinden (die Eigenschaften des Systems sind zeitunabhängig). Für ein einkomponentiges System wird das System im thermischen Gleichgewicht durch die Temperatur T , das Volumen V und die Teilchenzahl N charakterisiert.

Man definiert die “Zustandsfunktion” Entropie (R. Clausius, 1850):

Definition: Führt man dem System **reversibel** die (kleine) Wärmemenge δQ zu, so erhält man für die Änderung (“Differential”) dS der Entropie

$$dS = \frac{\delta Q}{T} .$$

(Für mathematisch Vorgebildete: Die Temperatur wirkt als “integrierender Nenner”. Für gleiche Systeme wählt man gleiche Integrationskonstanten.)

Weiterhin definiert man die Entropie eines **Gesamtsystems** aus isolierten Teilsystemen, die für sich im thermischen Gleichgewicht sind (möglicherweise bei **verschiedenen** Temperaturen), als **Summe** der Teilentropien.

Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik: Anmerkungen

Aus Zeitgründen kann hier die Äquivalenz der drei Formulierungen des zweiten Hauptsatzes nicht gezeigt werden. Wir interessieren uns im Folgenden für die “abstrakte” Version C.

Die Zustandsfunktion Entropie ist “experimentell” definiert. Ein mathematisch geschlossener Ausdruck kann nur für **ideale Gase** leicht angegeben werden.

Ein einfaches **Beispiel** für das Anwachsen der Entropie tritt bei der **plötzlichen Vergrößerung des Gasvolumens** bei einem idealen Gas auf. Wartet man, bis sich wieder thermisches Gleichgewicht eingestellt hat (!?), so erhält man

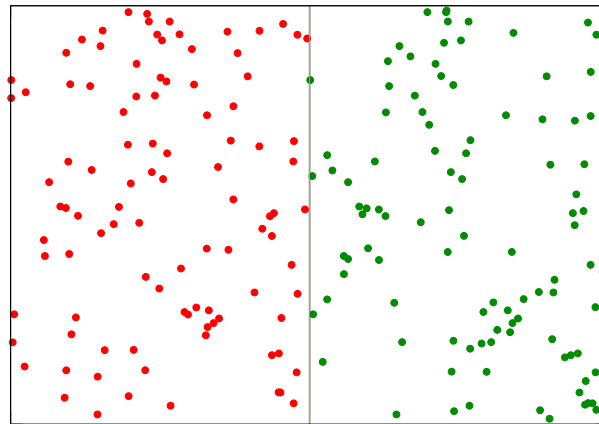
$$S_{\text{End}} - S_{\text{Anf}} = Nk_B \log(V_{\text{End}}/V_{\text{Anf}}) .$$

Dabei ist “log” der natürliche Logarithmus, k_B die Boltzmannkonstante und N die Anzahl der Gasatome.

Hier sieht man noch kaum, dass die Entropie etwas mit **“Information”** zu tun hat. Es deutet sich aber bei einer kleinen Modifikation des Experiments an:

Mischungsentropie 1:

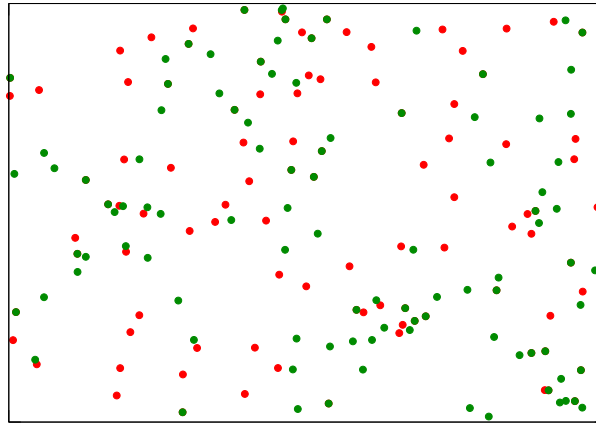
Wir betrachten nun zwei **verschiedene** Sorten von idealen Gasen. Im Anfangszustand befinden sich die "roten Atome" in der linken Hälfte des Gefäßes, die "grünen" in der rechten Hälfte, wobei die Anzahl N_R der roten Atome gleich der Anzahl N_G der grünen Atome ist.



Nun werde die Zwischenwand herausgezogen, wodurch die Durchmischung der Gase beginnt.

Mischungsentropie 2:

Nach hinreichend langer Zeit ist die mittlere Dichte beider Gassorten im gesamten Gefäß gleich.



Für diesen neuen Gleichgewichtszustand kann man jetzt wieder die **Gesamtentropie** berechnen. Man findet in Verrallgemeinerung des auf der vorletzten Seite gegebenen Ergebnisses für die **Mischungsentropie** für $N_R = N_G = N$

$$S_{\text{End}} - S_{\text{Anf}} = 2k_B N \log 2 .$$

Mischungsentropie: Diskussion

Für einen **Farbenblinden** unterscheidet sich der Endzustand **nicht** vom Anfangszustand und er würde behaupten, dass sich die Entropie **nicht** geändert hat.

Für den Experimentator kommt es darauf an, ob er eine Methode hat, die Atome zu unterscheiden, und er z.B. durch eine **semipermeable Wand** in der Lage ist, sie wieder zu trennen. Das Gedankenspiel, die beiden Atomsorten immer ähnlicher und schließlich gleich zu machen, hat zu vielen Diskussionen geführt und wird als **“Gibbssches Paradoxon”** bezeichnet.

Hier taucht zum ersten Mal die **Beobachtungsebene** in den Überlegungen auf.

Zeitlicher Verlauf der Entropie ?

Der Name **Thermodynamik** ist, wie bereits erwähnt, irreführend, da sie **keine** Aussagen über den **zeitlichen Verlauf** von Prozessen macht, bei denen die Entropie im Endzustand größer ist, als im Anfangszustand.

Es gibt **Erweiterungen** des Rahmens der Thermodynamik, bei denen solche zeitlichen Aussagen unter gewissen Einschränkungen möglich sind, die sog. **“irreversible Thermodynamik”**. Dabei beschreibt man das System als bestehend aus “kleinen”, aber doch noch “makroskopischen” Teilsystemen, in denen **lokales thermisches Gleichgewicht** herrscht.

Dies wundert den Nichtphysiker nicht: Fiebermessen an verschiedenen Körperteilen liefert verschiedene Temperaturen.

Die **Gesamtentropie** hängt dann von der **Zeit** ab, wenn z.B. bei einem Prozess des Wärmeausgleichs zwischen Reservoirien die **Temperaturen der Teilsysteme von der Zeit abhängen** (α numeriert die Teilsysteme)

$$S_{\text{tot}}(t) = \sum_{\alpha} S_{\alpha}(T_{\alpha}(t), \dots)$$

Statistische Mechanik 1:

Die Statistische Mechanik liefert die **mikroskopische Begründung** der Thermodynamik und deren Erweiterungen. Eine zentrale Rolle spielt wieder der **Entropiebegriff**. Der Zusammenhang mit dem Begriff der **Information** kann nun detailliert untersucht werden.

Das historisch erste Beispiel, die Gesetze der Thermodynamik über den atomaren Aufbau der Materie zu verstehen, ist die von **J. Maxwell** und **L. Boltzmann** entwickelte **kinetische Gastheorie**. In der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts stellten die **Newtonschen Gleichungen** die Basis der mikroskopischen Beschreibung dar (“klassische Mechanik”).

In diesem Rahmen hat man die **volle Information** über den Zustand des Systems, wenn man die Orte und Geschwindigkeiten aller Teilchen zum gegebenen Zeitpunkt kennt. Die zukünftige Zeitentwicklung ist dann **vollständig** festgelegt (Laplace, “Determinismus”; die Tatsache, dass dieses Bild seit der Entwicklung der Chaostheorie außer für wenige einfache Systeme für die Praxis obsolet geworden ist, soll nur kurz angedeutet werden).

Statistische Mechanik 2:

Weder experimentell noch theoretisch kann man $\sim 10^{23}$ Teilchen **individuell** handhaben. Der Ausweg, den Maxwell und Boltzmann gewählt haben, ist eine **statistische Beschreibung** (Details später).

Die Tatsache, dass so ein Zugang sinnvoll ist, folgt aus der Beobachtung, dass es möglich ist, mit **makroskopischen** Systemen **reproduzierbare Experimente** zu machen, obwohl man “fast nichts” über die mikroskopischen Details weiß:

Physik ist möglich !

Was heißt hier “fast nichts” ?

Für ein einkomponentiges System (z.B. Gas in einem Kasten) benötigt man neben der Teilchendichte nur die **Gesamtenergie** E (mit einer Unschärfe ΔE) als mechanische Größe, um die Gesetze der Thermodynamik zu begründen.

Die **Zahl** W der für vorgegebene Werte von E und ΔE möglichen **Mikrokonfigurationen** ist für makroskopische Systeme “gigantisch”. Je größer W ist, umso größer ist die **fehlende Information** über den Zustand des Systems.

Statistische Mechanik 3:

Die Gesamtzahl W_{tot} der Mikrokonfigurationen für ein Gesamtsystem aus **zwei** unabhängigen Teilsystemen 1 und 2 mit W_1 und W_2 Mikrokonfigurationen ist durch das **Produkt** dieser Zahlen

$$W_{\text{tot}} = W_1 \cdot W_2$$

gegeben. Also ist der **Logarithmus** der Zahl der Mikrozustände **additiv**

$$\log W_{\text{tot}} = \log W_1 + \log W_2 .$$

Boltzmann erkannte als Erster, dass die **Entropie** (bis auf einen Faktor $k \equiv k_B$, den man Boltzmannkonstante nennt) durch diese Größe gegeben ist. Diese bahnbrechende Einsicht ist auf **Boltzmanns Grabstein** verewigt ($\ln \equiv \log$)

$$S = k \ln W$$

Statistische Mechanik 4:

Wie zählt man Mikrozustände?

Da in der klassischen Mechanik Orte und Geschwindigkeiten **kontinuierliche** Variable sind, muss man eigentlich **integrieren**. Daher wird es in dieser Hinsicht **einfacher**, wenn man die mikroskopische Beschreibung im Rahmen der **Quantenmechanik** ausführt. Dann sind die Gesamtenergien für Systeme in endlichen Kästen **quantisiert** und man kann die entsprechenden **Zustände** mit einer natürlichen Zahl i durchnummerieren.

In der statistischen Beschreibung des Gleichgewichtszustands des Systems stellt man sich (als Gedankenexperiment) ein **Ensemble** von gleichartigen Systemen vor, wobei der

Zustand i mit der Wahrscheinlichkeit p_i auftritt.

Gibt man nun E und ΔE vor, so ist die Frage, wie man die p_i in dieser “Energieschale” wählen soll. Da wir sonst nichts wissen:

so unvoreingenommen wie möglich: gleichwahrscheinlich, d.h. $p_i = \frac{1}{W}$.

Statistische Mechanik 5:

Insbesondere durch die Arbeiten von J.W. Gibbs (klassische SM) und J. von Neuman (Quanten-SM) erkannte man, dass Boltzmanns Ausdruck für die Entropie ein Spezialfall des folgenden **allgemeinen** Ausdrucks ist

$$S = -k_B \sum_i p_i \log p_i \quad (= -k_B \text{Sp} \hat{\rho} \log \hat{\rho}) .$$

($\hat{\rho}$ ist der sog. “statistische Operator” und “Sp” steht für die “Spur” .)

Sind alle W Wahrscheinlichkeiten $p_i = 1/W$, so folgt mit $\log p_i = \log(1/W) = -\log W$ wieder Boltzmanns Resultat, da alle W Terme in der Summe gleich sind.

Jetzt sieht man leicht, warum der Gleichgewichtszustand (gleicher Energie), der sich nach der **Entfernung einer Einschränkung** (z.B. das Herausziehen einer Trennwand) einstellt, eine **höhere Entropie** hat, als der Anfangszustand:

In der Zählung der Mikrozustände tragen **zusätzlich** auch die Zustände bei, die mit der Einschränkung nicht auftreten können: $S_{\text{End}} > S_{\text{Anf}}$.

“relevante Entropie”:

Der zweite Teil des Vortrags wird auf den Artikel von Balian eingehen. Ohne die gegebene vorherige Einführung in den Themenkreis schien mir dies nicht sinnvoll.