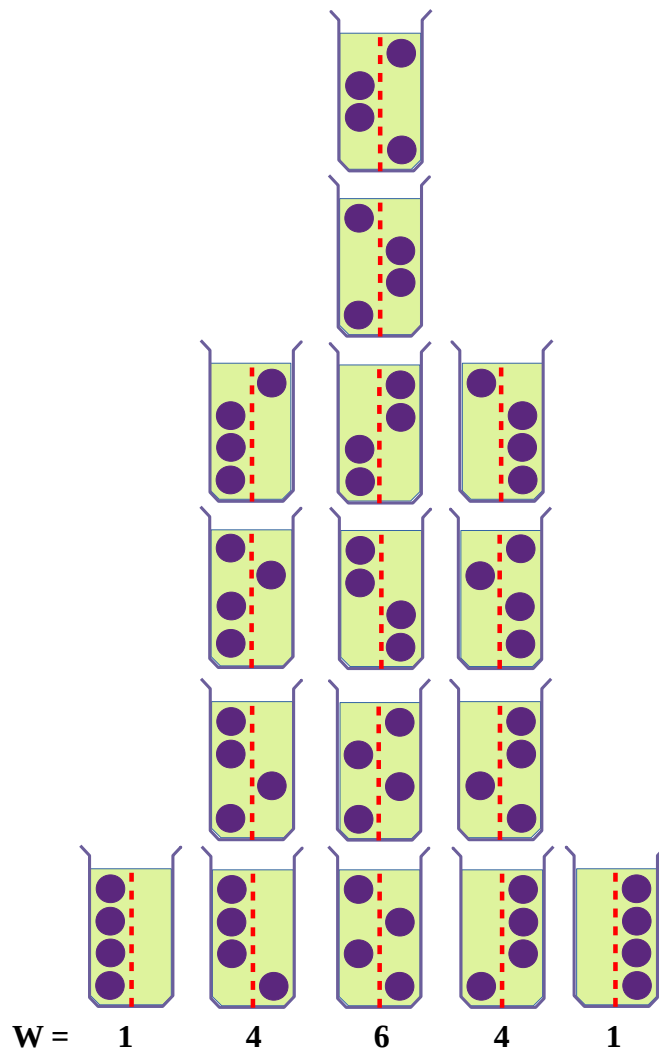


Die rätselhafte Größe E.

Was kann man sich
unter Entropie
vorstellen?



	Seite	
3	1. Die Beobachtung	
	2. Formulierung des Entropiebegriffs	
4	3. Das statistische Modell	
	3.1 Mikro- und Makrozustände	
7	3.2 Weshalb der Logarithmus?	
8	3.3 Molekülzahlen in Mol-Mengen	
10	4. Entropie, thermodynamisch gemessen	
11	5. Welche Funktion hat der Faktor k?	
12	6. Welche Effekte kann man bei einer spontanen Entropiezunahme beobachten?	
	6.1 Joule-Thomson-Effekt	
13	6.2 Schmelzvorgang	
	6.3 Osmose	
14	6.4 Chemische Verschiebung. Kernspin-Multipletts am NH_4^+ und $^{13}\text{CH}_4$	
15	7. Entropie – ein Maß für die Unordnung?	
	8. Notizen und Zusammenfassung	
16	Anhang	
	A1 Statistische Gewichte, exakt und nach der Stirling-Näherungsformel	
18	A2 Entropie und Wahrscheinlichkeit nach Boltzmann	
	Literatur	

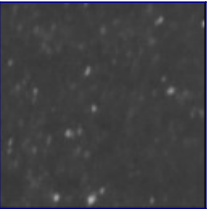
1. Die Beobachtung

Etwas Farbe, in ein Glas Wasser getan, verteilt sich gleichmäßig über die gesamte Wassermenge (Bild 1. Eine ähnliche Bildfolge findet sich unter NN 1).



Bild 1 Diffusion. Farbe breitet sich gleichmäßig aus.

Ein Tropfen Parfüm verdunstet, der Duft ist bald im ganzen Raum zu spüren. Das erscheint uns selbstverständlich. Ölteppiche breiten sich aus. Sie zeigen keine Neigung, sich in den Tanker zurück zu ziehen, aus dem sie ausgelaufen sind. Aber weshalb? Der Physiker Ludwig Boltzmann hat sich Gedanken darüber gemacht und dieses Verhalten als einen spontanen Vorgang aufgrund der ständigen Bewegung der Moleküle erklärt sowie damit, dass bestimmte, zufällige räumliche Verteilungen häufiger vorkommen und andere nur ganz selten.

 <p>Lizenzhinweis in NN2</p>	<p>Bild 2 Moleküle bewegen sich ständig (NN 2). Entdeckt hat das ein Biologe (Brown, 1905), nach ihm wurde dies als „Brownsche Molekularbewegung“ benannt (im 19. Jhdt. bezeichnete man kleine Teilchen ganz allgemein als Moleküle). Die Objekte, die Brown untersuchte, waren allerdings in Wasser suspendierte Pollen, Ruß und feinste Metallspäne. Diese werden durch die Moleküle der Flüssigkeit ständig angestoßen und so in Bewegung gehalten</p>
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

2. Formulierungen des Entropiebegriffs

Nach Boltzmann besteht ein ideales Gas aus unabhängigen Atomen, deren Verteilung über den Raum oder die Energiestufen den Wahrscheinlichkeitsgesetzen gehorcht (Boltzmann, 2000). Im Folgenden wird nur die räumliche Verteilung betrachtet. Sollten sich die Moleküle anfangs dicht gedrängt in einem Teilbereich aufhalten, dann nähern sie sich, von selbst und aus ihrer inneren Dynamik heraus, mit sehr großer Wahrscheinlichkeit einer Verteilung mit dem höchsten statistischen Gewicht. Die **Entropie S** ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit einer räumlichen Anordnung der Atome. Es handelt sich hier um den Absolutbetrag der Entropie.

Clausius definiert Entropie über die bei einer isothermen Expansion reversibel zugeführte Wärmemenge δQ_{rev} in der Form $dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$ und $\Delta S = \int \left(\frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \right) = \frac{Q_{\text{rev}}}{T}$. Eine Teilchenvorstellung ist dafür nicht notwendig, es könnte sich auch um ein Materie-Kontinuum handeln.

3. Das statistische Modell

3.1 Mikro- und Makrozustände

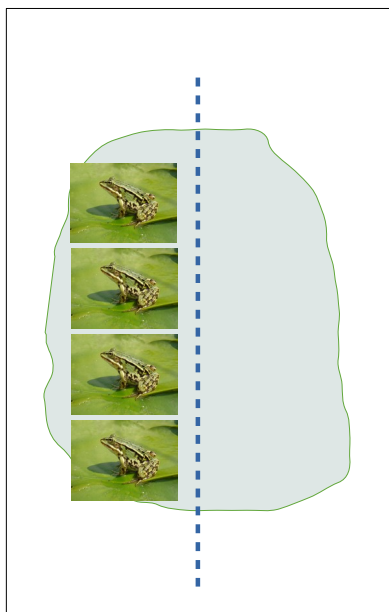
Frösche, an einer Stelle ins Wasser gesetzt, breiten sich schnell über den Teich aus (Bild 3):

Bild 3 Teichfrosch. Lizenzhinweis s. NN 3.

Jede einzelne der fünf Aufteilungen heißt ein „Mikrozustand“. Nach Boltzmann eine *Komplexion*.

Sind anfangs alle Frösche auf einer Seite (links), dann besteht bei ihnen die Tendenz, sich auf beide Seiten zu verteilen.

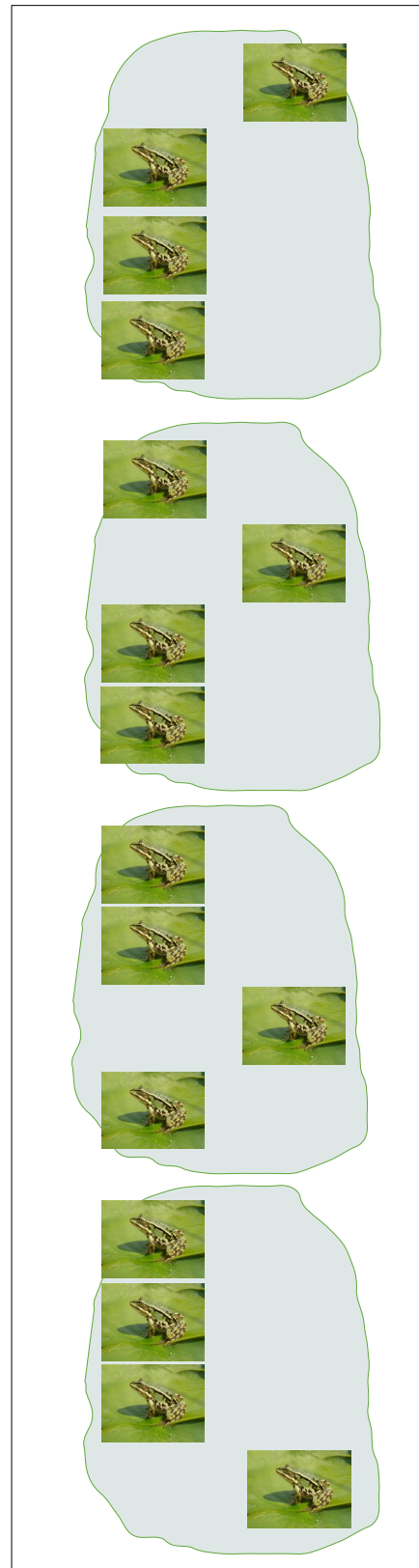
Rechts sind Beispiele gezeigt, wo jeweils ein Frosch ausbüxt. Vier Fälle sind möglich.



„Statistische Gewicht“ $W=1$

Aufteilungen mit einer bestimmten Zahl von Fröschen auf einer Seite sind untereinander ähnlich, sie bilden zusammen einen „Makrozustand“. Der Makrozustand „3 zu 1“ hat das

Statistische Gewicht $W=4$.



Das hängt nicht nur mit ihrer Beweglichkeit zusammen, sondern auch damit, dass es für Verteilungen der Frösche über die beiden Hälften ganz unterschiedlich viele Möglichkeiten gibt.

Man teilt den Teich in Zellen ein, die gerade so groß sind, dass vier Frösche in einer Teichhälfte Platz finden. Sind alle vier in dieser Hälfte versammelt und in der anderen schwimmt keiner, dann gibt es nur diese eine Möglichkeit der Aufteilung (sie noch einmal untereinander zu vertauschen würde nichts Neues an Verteilungen über die beiden Raumhälften bringen). Aber vier Verteilungsmöglichkeiten gibt es, wenn jeweils ein Frosch rechts fliegen jagt. Schaut man ab und zu hin, dann wird man deutlich öfter einen der Frösche rechts schwimmen sehen, aber nur selten, dass sich alle vier links oder rechts drängen. Statt der Frösche betrachten wir nun farbige Moleküle in einem Becherglas mit Lösemittel (Bild 5). Hier sind alle denkbaren Möglichkeiten gezeigt, auf die vier Moleküle aufgeteilt werden können.

Auch wenn ein bestimmter Makrozustand der häufigste ist, so heißt das nicht, dass sich seine Mikrozustände unmittelbar nacheinander einstellen. Ähnlich im Sinn eines Makrozustands sind z.B. Anordnungen, die sich im Experiment gleich verhalten. Beobachtet man etwa die Fluoreszenz der Moleküle, dann ist für alle Makrozustände mit $W=4$ die Strahlungsintensität aus der einen Hälfte dreimal so hoch wie aus der anderen. Ein anderes Beispiel sind Kernspinkonstellationen an Molekülen, die zur selben chemischen Verschiebung führen (Abschnitt 6.4).

In der Praxis ist es in erster Linie wichtig, dass Moleküle die Tendenz haben, sich gleichmäßig über den Raum zu verteilen. Der Makrozustand *mit gleich vielen Molekülen auf jeder Seite* hat die höchste Wahrscheinlichkeit. Bei Nicht-Gleichverteilungen nehmen die statistischen Gewichte der Makrozustände mit zunehmender Asymmetrie der Molekülzahlen in den Teilbereichen rapide ab.

Was als gleichwertig gilt und damit zu einem Makrozustand zusammengefasst werden kann, hängt von der Fragestellung ab. Hat man zum Beispiel weiße und schwarze Moleküle aus demselben Material in einem flachen Behälter, in zwei Schichten übereinander, so können entweder alle weißen oben liegen oder alle schwarzen. Dazwischen gibt es viele Permutationen.

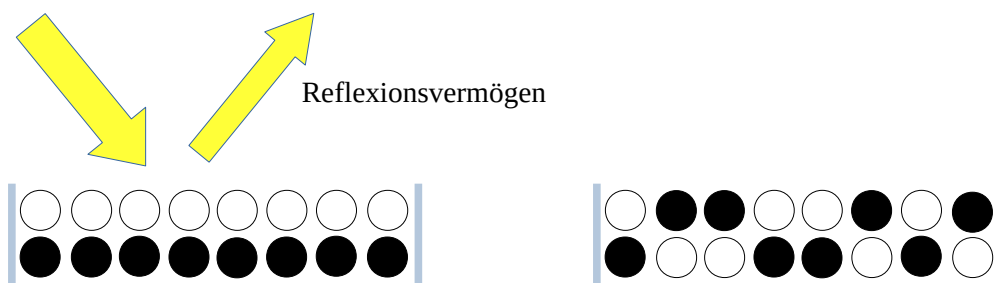


Bild 4 Permutationen von weißen und schwarzen Kugeln. Die weißen reflektieren stark, die schwarzen nicht.

Fragt man: „Welches statistische Gewicht hat ein bestimmtes Reflexionsvermögen der gesamten Oberfläche?“, dann haben die Zustände mit allen gleichen Kugeln oben bzw. unten (stärkstes und geringstes Reflexionsvermögen; Bild 4 links) mit $W = 1$ das kleinste statistische Gewicht und der Makrozustand mit gleich vielen schwarzen und weißen Kugeln ober- und unterhalb das größte W :

$$W_{\max} = \frac{N!}{(N/2)! \cdot (N/2)!} ,$$

mit N gleich der Anzahl der schwarzen **oder** der weißen Kugeln. Der Makrozustand mit dem größten statistische Gewicht W_{\max} zeigt ein mittleres Reflexionsvermögen.

Lautet die Fragestellung jedoch: „Welches statistische Gewicht hat eine bestimmte Wärmekapazität des gesamten Ensembles?“, dann gibt es nur einen einzigen Makrozustand mit einem W gleich der Anzahl aller Mikrozustände zusammen.

	<p>Bild 5 Moleküle im Becherglas</p> <p>Weil sich die Moleküle bewegen, wechseln sie ständig von einem <i>Mikrozustand</i> in einen anderen. Jeder Mikrozustand ist gleich häufig oder wahrscheinlich.</p> <p>Insgesamt sind es 16 mögliche <i>Mikrozustände</i>, also 2^4. Diese bilden fünf <i>Makrozustände</i> (4+1).</p> <p>Ein Makrozustand umfasst alle Verteilungen, die nach einem <i>bestimmten Kriterium gleich</i> sind. Hier ist es die Zahl der Moleküle auf einer Seite.</p> <p>Der Makrozustand in der Mitte mit sechs gleichwertige Verteilungen ($W=6$) wird am häufigsten beobachtet.</p> <p>Je mehr Teilchen es sind, desto wahrscheinlicher wird die Gleichverteilung gegenüber der einseitigen Anordnung.</p> <p>$W =$ „Statistisches Gewicht“</p>
<p>$W =$ 1 4 6 4 1</p>	

Hätte man anstelle der vier Moleküle **zehn**, so wäre der Zustand mit je 5 Molekülen links und rechts **252mal so wahrscheinlich** wie alle zehn Moleküle auf nur einer Seite. Und es gäbe **$1024 = 2^{10}$** Mikrozustände (2^N), die 11 Makrozustände ($= N+1$) bilden.

Heute lautet der Ausdruck für die Entropie S

$$S = k \cdot \ln W$$

Das k kam später hinzu, seine Größe wurde noch nicht von Boltzmann bestimmt. Und weshalb der natürliche Logarithmus des statistischen Gewichts W ? Damit wird noch ein weiteres Gesetz des Zufalls berücksichtigt.

Entropie ist ein Maß für die Anzahl der unterschiedlichen Möglichkeiten, bei denen eine Kombination von Elementen die gleiche Eigenschaft aufweist.

<p>Zwischenbilanz, statistisches Modell</p> <p>Die Triebfeder für den ständigen Wechsel in der räumlichen Anordnung oder Verteilung der Moleküle ist die Brownsche Bewegung.</p> <p>Das statistische Gewicht W sagt aus, wie häufig sich ein bestimmter Makrozustand einstellt. Der Makrozustand <i>Gleichverteilung</i> hat die meisten Mikrozustände, das größte statistische Gewicht W.</p> <p>Die Entropie erhält man über den Logarithmus des statistischen Gewichts, $S = k \cdot \ln W$.</p> <p>Extreme Ungleichverteilungen treten selten auf, sie haben ein geringes statistisches Gewicht und damit eine niedrige Entropie.</p> <p>Der Trend zum Zustand hoher Entropie ist eine Folge der unabhängigen Molekülbewegung.</p> <p>Die Entropie kann nichts bewirken. Sie ist nur eine Messgröße für das, was sich aus der inneren Dynamik von selbst ergibt, nämlich ein Trend zur Verteilung der Moleküle mit dem höchsten W.</p>	<p>Triebfeder Brownsche Bewegung</p> <p>W, das statistische Gewicht</p> <p>$S = k \cdot \ln W$</p> <p>Dass sich ein Ölteppich in den Tanker zurückzieht, ist theoretisch möglich, aber unwahrscheinlich.</p> <p>Die Entropie misst eine Wahrscheinlichkeit</p>
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

3. 2 Weshalb der Logarithmus?

Ein Stück Materie kann man beschreiben mit Hilfe der Zustandsgrößen. Beispiele sind das Volumen, aber auch die Entropie. Die genannten Zustandsgrößen heißen „extensiv“, weil ihr Zahlenwert von der Substanzmenge abhängt. Diese Größen kann man an der Materie, so wie sie sich uns momentan zeigt, messen (im Gegensatz etwa zur Arbeit, die erst dann geleistet und messbar wird, wenn sich die Materie ändert, z.B. ausdehnt). Hat man zwei Substanzen, dann kann man deren extensive Zustandsgrößen addieren. Also auch die beiden Entropiewerte.

Nun hängt aber die Entropie von statistischen Gewichten ab. Diese sind ein Maß für Wahrscheinlichkeiten. Und Wahrscheinlichkeiten unabhängiger Systeme, A und B, müssen multipliziert werden, um die Wahrscheinlichkeit, das statistische Gewicht, des Gesamtsystems AB zu erhalten,.

Betrachten wir nur die Fälle, wo A im Zustand $W_A=4$ ist und B im Zustand $W_B=6$, dann sind 24 Kombinationen möglich, die im Lauf der Zeit eintreten werden und zusammen einen Makrozustand des Systems AB bilden. Das statistische Gewicht W_{AB} dieses einen Makrozustands des Gesamtsystems ist dann 24. Falls sich beide Systeme in Zuständen mit jeweils $W=6$ befinden, gibt das einen Makrozustand für das Gesamtsystem mit einem $W_{AB} = 36$. Das heißt allerdings nicht, dass alle 36 Kombinationen unmittelbar nacheinander auftreten. Aber alle sind gleichwertig.

Damit die Entropien von A und B addiert werden können, muss man eine geeignete Funktion finden, die aus einer Multiplikation der W 's eine Summe $S_{AB} = S_A + S_B$ macht. Und das leistet der Logarithmus:

Für $S \sim \ln W$ ist $S_{AB} = S_A + S_B \sim \ln W_A + \ln W_B = \ln (W_A \cdot W_B)$

Die Entropie misst die Wahrscheinlichkeit über eine logarithmische Funktion.

3.3 Molekülzahlen in Mol-Mengen

Ein ideales Gas befindet sich anfangs in nur einer Hälfte eines Behälters (Bild 6). Dann wird in der Zwischenwand eine Öffnung freigegeben und das Gas strömt zum Teil (oder fallweise auch ganz) über. Da es keine Arbeit leistet, bleibt die Temperatur gleich [Versuch von Gay-Lussac (1807)].

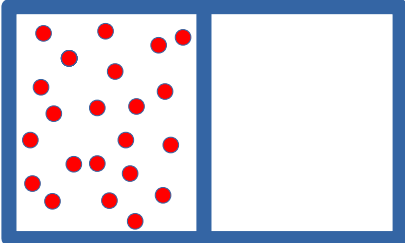
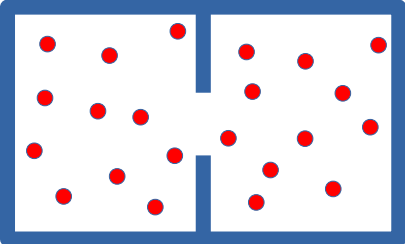
Das W eines Makrozustands ist $W = \frac{N!}{N_1! \cdot N_2!}$, mit $N_1 + N_2 = N$

wobei N die Gesamtzahl und N_1 und N_2 die Zahl der Moleküle in den beiden Hälften sind. Die Division durch $N_1!$ und $N_2!$ soll verhindern, dass auch die Permutationen innerhalb eines Teilbereichs das W mit bestimmen, dass also nur die neuen Verteilungsmöglichkeiten *zwischen den Räumen* für das W zählen. Für $N=1\text{mol} = 6,02 \cdot 10^{23}$ Moleküle ergibt das für die meisten Makrozustände eine riesige Zahl. Es ist von Vorteil, dass nur der Logarithmus gebraucht wird und für $N!$ die Näherungsformel von Stirling verwendet werden kann, und auch diese nur in verkürzter Form, so dass $N! \approx N^N$ wird und $\ln(N!) \approx N \cdot \ln(N)$. Vor der Expansion ist es nur ein Mikrozustand:

$$W_1 = \frac{1\text{mol}!}{1\text{mol}! \cdot 0!} = 1 \quad [0! = 1]. \quad \text{Bei exakter Gleichverteilung sind es } W_2 = \frac{[6 \cdot 10^{23}]!}{[3 \cdot 10^{23}]! \cdot [3 \cdot 10^{23}]!}$$

Mikrozustände.

Die Logarithmen sind: $\ln W_1 = 0$ und $\ln W_2 \approx 6 \cdot 10^{23} \cdot \ln[6 \cdot 10^{23}] - 2 \cdot 3 \cdot 10^{23} \cdot \ln[3 \cdot 10^{23}] = 6 \cdot 10^{23} \cdot \ln 2$.

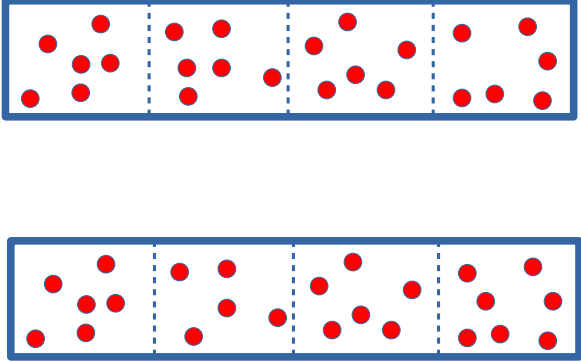
	<p>Bild 6a Statistisches Gewicht W_1 Die Moleküle sind links konzentriert.</p>
	<p>Bild 6b Statistisches Gewicht W_2. Gezeigt ist nur die Gleichverteilung. Die Moleküle sind ohne Arbeitsleistung in das doppelte Volumen ausgeströmt. Die Temperatur ist – nach Einstellung des Gleichgewichts – dieselbe geblieben. Das W hat sich deutlich erhöht und damit das $\ln W$. Nach Boltzmann entspricht die Differenz der $\ln W$ dem Entropiezuwachs.</p>

Die Differenz der Logarithmen der statistischen Gewichte der Molekülverteilungen beträgt

Teilchenzahl mal Logarithmus der relativen Volumenänderung,

in diesem Fall ein Faktor zwei. Siehe Anhang: „Statistische Gewichte. Exakt und in Näherung“.

Der Ausdruck $\ln W$ ist zumindest proportional zur Entropie, wenn er auch zahlenmäßig mit der von Clausius thermodynamisch gemessenen noch nicht übereinstimmt. Außerdem ist $\ln W$ dimensionslos. Jetzt noch ein Beispiel mit vier Teilbereichen:

<p>Bild 7 Oben: Verteilung auf das Vierfache des Ausgangsvolumen, mit gleich vielen Molekülen in jedem Teilvolumen. Unten ist ein Mikrozustand gezeigt, der nicht der genauen gleichmäßigen Verteilung entspricht. Auch diese Zustände tragen zum statistischen Gewicht des expandierten Zustands bei. Da deren statistische Gewichte mit zunehmend ungleicher Verteilung stark abfallen sowie aufgrund des Logarithmus genügt für die Betrachtung in erster Näherung das höchste W, das der Gleichverteilung.</p>	
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------

Die statistischen Gewichte, für ungleiche bzw. für die Gleichverteilung, wieder für 1mol lauten:

$$W_1 = \frac{1 \text{ mol}!}{1 \text{ mol}! \cdot 0! \cdot 0! \cdot 0!} = 1 \quad \text{und} \quad W_4 = \frac{[6 \cdot 10^{23}]!}{[1,5 \cdot 10^{23}]! \cdot [1,5 \cdot 10^{23}]! \cdot [1,5 \cdot 10^{23}]! \cdot [1,5 \cdot 10^{23}]!}$$

und der Logarithmus:

$$\ln W_4 = 6 \cdot 10^{23} \cdot \ln(6 \cdot 10^{23}) - 4 \cdot 1,5 \cdot 10^{23} \cdot \ln(1,5 \cdot 10^{23}) = 6 \cdot 10^{23} \cdot [\ln(6 \cdot 10^{23}) - \ln(1,5 \cdot 10^{23})] = 6 \cdot 10^{23} \cdot \ln 4.$$

Die Differenz zwischen den *Logarithmen* der statistischen Gewichten W_4 und W_2 (Bild 6b) beträgt

$$6 \cdot 10^{23} \cdot \ln 4 - 6 \cdot 10^{23} \cdot \ln 2 = 6 \cdot 10^{23} \cdot \ln 2,$$

also genauso wie zwischen W_2 und W_1 und bei Verdopplung des Volumens zu erwarten.

Allgemein: Nimmt bei einer beliebigen Vergrößerung des Volumens das statistische Gewicht W des wahrscheinlichsten Makrozustands (Anzahl seiner Mikrozustände) um einen bestimmten Betrag zu, dann ist der Logarithmus dieses Betrags (in der verkürzten Stirling-Näherung)

$$\text{Teilchenzahl mal } \ln(V_2/V_1).$$

Diese dimensionslose Zahl ist proportional zu der Größe, die heute als die Entropiezunahme bei einer Erweiterung des Volumens bezeichnet wird.

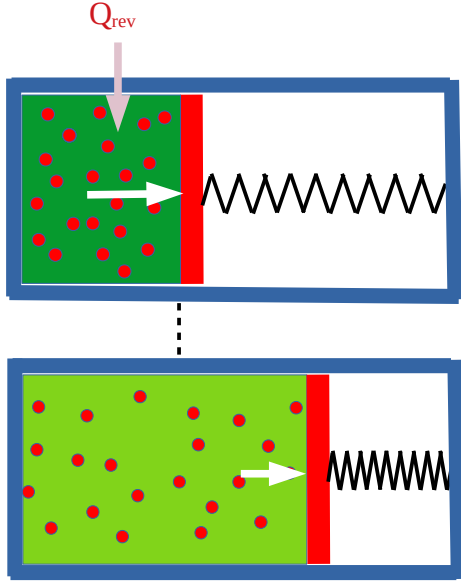
4. Entropie, thermodynamisch gemessen

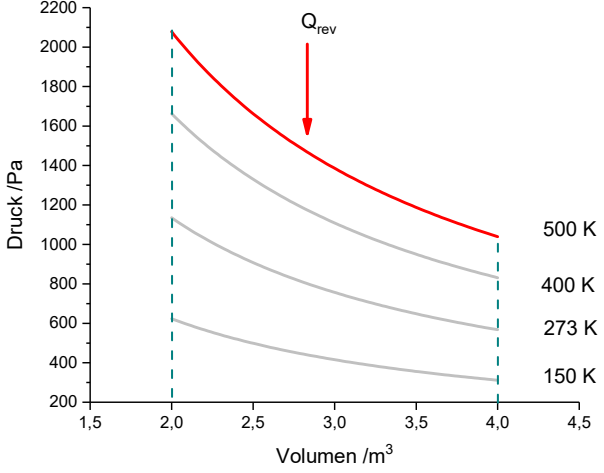
Clausius (1865) prägte als erster den Entropiebegriff aus einer Beobachtung an der isothermen Ausdehnung, mit *Wärmeumsatz* und unter *Arbeitsleistung* (Bild 8). Es handelt sich um einen Gedankenversuch.

Er nannte die Größe

$$Q_{\text{rev}}/T$$

Entropie.

	<p>Bild 8</p> <p>Expansionsmodell nach Clausius. Man lässt ein Gas, das unter Druck steht, sich gegen einen Widerstand ausdehnen, wobei eine Wand des Gefäßes langsam zurückweicht. Es leistet Arbeit, die in der Feder gespeichert wird.</p> <p>Die Feder ist nur <i>symbolisch</i> zu verstehen, da der Gasdruck mit der Ausdehnung abnimmt. Wedler (1982; S46) bringt ein Modell, bei dem ein Gewicht über eine variable Hebelübersetzung den abnehmenden Druck gerade kompensiert. Es wird immer soviel Wärme Q_{rev} nachgeliefert, dass die Temperatur gleich bleibt.</p>
------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

	<p>Bild 9</p> <p>Isotherme Expansion.</p> <p>Das Diagramm zeigt die Druckänderung bei isothermer Expansion. Schließlich hat sich das Arbeitsgas bei gleichbleibender Temperatur auf das zweifache Volumen ausgedehnt, ganz so, als hätte man nur eine Schleuse geöffnet.</p> <p>Die Fläche unter der Kurve entspricht der übertragenen Energie. Diese strömt als Wärme in das System und verlässt es gleichzeitig als Arbeitsleistung.</p>
-------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Nach Einsatz von Wärme und erbrachter Arbeitsleistung ist die Verteilung der Moleküle wie auch die Temperatur dieselbe, als wenn man das Gas hätte einfach ausströmen lassen. Somit kann man die Entropieänderungen nach Bild 6 und 8 gleichsetzen. Sie gehen aber auf ganz unterschiedliche Messungen und Rechnungen zurück: In Bild 6 (Boltzmann-Modell) ändert sich während des Ausströmens der Logarithmus der statistischen Gewichte (dimensionslos). Dieser Differenz von

Anfangs- und Gleichgewichtswert entspricht nach Clausius (Bild 8) ein einziger Messwert Q_{rev}/T (mit der Einheit J/K). Unterschiedlich sind auch die Zahlenwerte.

Nach Ausdehnung auf das doppelte Volumen hat man zwar Wärme eingebracht, die entsprechende Energie hat aber das System wieder verlassen und ist mechanisch als potenzielle Energie E_{pot} gespeichert. Die Temperatur ist dieselbe geblieben. Ein Unterschied besteht jedoch zwischen dem Überströmversuch und dem Expansionsversuch nach Clausius: Letzterer ist reversibel, man kann mit der mechanisch gespeicherten Energie das Arbeitsgas komprimieren und Wärme gewinnen. Der Überströmversuch ist irreversibel.

5. Welche Funktion hat der Faktor k?

Um die Ergebnisse aus der Teilchenvorstellung und aus dem thermodynamischen Experiment vergleichbar zu machen benötigt man den Faktor k.

Planck führt den Faktor k ein, der bei einer isothermen Vergrößerung des Volumens neben der Gleichheit im Zahlenwert auch eine Gleichheit der Dimensionen herstellt (Wedler, 1982; S93).

Die eingebrachte Wärme Q_{rev} entspricht der bei der Ausdehnung geleisteten Arbeit, $\int (pdV)$. Für den Druck p wird der Ausdruck aus der Gleichung für ideale Gase eingesetzt. Bei n mol ist die Entropiezunahme nach Clausius für eine isotherme Expansion:

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} = \frac{1}{T} \int (pdV) = \frac{nRT}{T} \cdot \int \left(\frac{dV}{V}\right) = n \cdot R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} .$$

Für dieselbe Gasmenge von n mol beträgt die Entropiezunahme, formuliert als Logarithmus der Zunahme in der Anzahl der Mikrozustände, für den wahrscheinlichsten Makrozustand (Teilchenmodell):

$$\Delta S \sim \ln W_2 - \ln W_1 = n \cdot N_A \cdot \ln [V_2/V_1].$$

Beide Ausdrücke beschreiben dieselbe *Änderung* der Entropie für den Fall, dass sich eine bestimmte Gasmenge isotherm vom Volumen V_1 über das Volumen V_2 ausbreitet. Das k sorgt für eine Gleichheit der beiden Ausdrücke für die Entropie, numerisch wie auch der Dimension nach (links nach der Teilchenvorstellung, rechts nach Clausius):

$$k \cdot n \cdot N_A \cdot \ln [V_2/V_1] = n \cdot R \cdot \ln [V_2/V_1]$$

mit $k = \frac{R}{N_A} = \frac{8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$

Das $k \cdot n \cdot N_A \cdot \ln [V_2/V_1]$ bezieht sich noch auf eine Entropiedifferenz, $\Delta S = k (\ln W_2 - \ln W_1)$. Für einen *bestimmten Zustand* wird nach der Teilchenvorstellung der Absolutbetrag der Entropie

$$S = k \cdot \ln W.$$

Die Konstante k wurde zu Ehren Boltzmanns benannt. Es ist identisch mit k in $\frac{1}{2} kT$ als Energie pro thermodynamischem Freiheitsgrad.

In beiden Ausdrücken wird das, was sich ändert, durch den Logarithmus der Volumina beschrieben, also durch eine reine Zahl. Zusätzlich sind im Ausdruck von Clausius in der Konstanten R die Einheiten J und K enthalten.

Im Experiment, das Clausius betrachtet, dient die bei konstanter Temperatur eingebrachte Wärme auch nur als Mittel zur Ausdehnung, zu einer neuen Verteilung der Moleküle auf ein größeres Volumen. Sie verlässt das System als Arbeit und bedeutet nicht, dass die Entropie mit einer Wärme gleichzusetzen sei.

Wie sieht das numerisch aus?

Für 1 Mol und eine Verdopplung des Volumens ist $\ln W_2 - \ln W_1 = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot \ln 2$; mit k multipliziert:

$$\Delta S(W_2 - W_1) = 5,76 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}).$$

Wie groß ist, im Vergleich dazu, Q_{rev}/T ? Mit $n=1$ und $R=8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ erhält man

$$\frac{Q_{\text{rev}}}{T} = nR \cdot \ln(V_2/V_1); \quad R \cdot \ln 2 = 5,76 \text{ Joule} / (\text{mol} \cdot \text{K}).$$

6. Welche Effekte kann man bei einer spontanen Entropiezunahme beobachten?

Die Brownsche Bewegung bewirkt, dass die Bewegung einzelner Moleküle, die durchaus umkehrbar ist, zu einem nicht umkehrbaren Gesamtverhalten führt. Wenn aber nun die Entropie nur ein Maß ist für eine Verteilungswahrscheinlichkeit, wie kann es dann im Verlauf einer spontanen Zunahme der Entropie zu Effekten kommen, bei denen sich die Temperatur ändert oder diese, in einem anderen Fall, trotz Wärmeeintrag konstant bleibt oder wo Ausdehnungsarbeit geleistet wird, wie bei der Osmose? Und wer leistet sie?

Es sind die Moleküle, die ihre kinetische Energie dafür einsetzen. Aber Energie aus dem Nichts schaffen können sie nicht.

Zum Begriff der absoluten Temperatur T : Sie ist ein Maß für die kinetische Energie der Teilchen ($\frac{1}{2}kT$ pro Freiheitsgrad), nur damit können diese Energie auf ein Thermometer übertragen oder die Empfindung „heiß“ auslösen. Wird kinetische Energie in potenzielle umgewandelt, so ist das vom energetischen Standpunkt aus unerheblich, aber die Temperatur ändert sich, da ein Thermometer auf die potenzielle Energie der Moleküle nicht reagiert.

6.1 Joule-Thomson-Effekt

Bisher war von Molekülen in idealen Gasen die Rede. Bei diesen führt der Überströmversuch in ein größeres Volumen zu keiner Temperaturänderung (allerdings braucht es eine Weile bis zur Einstellung des Temperaturgleichgewichts). Reale Moleküle hingegen üben Anziehungskräfte auf einander aus. Sie können sich zwar mit Hilfe ihrer kinetischen Energie ebenfalls über einen größeren Raum ausbreiten, verlieren dabei aber einen Teil ihrer Bewegungsenergie zugunsten der

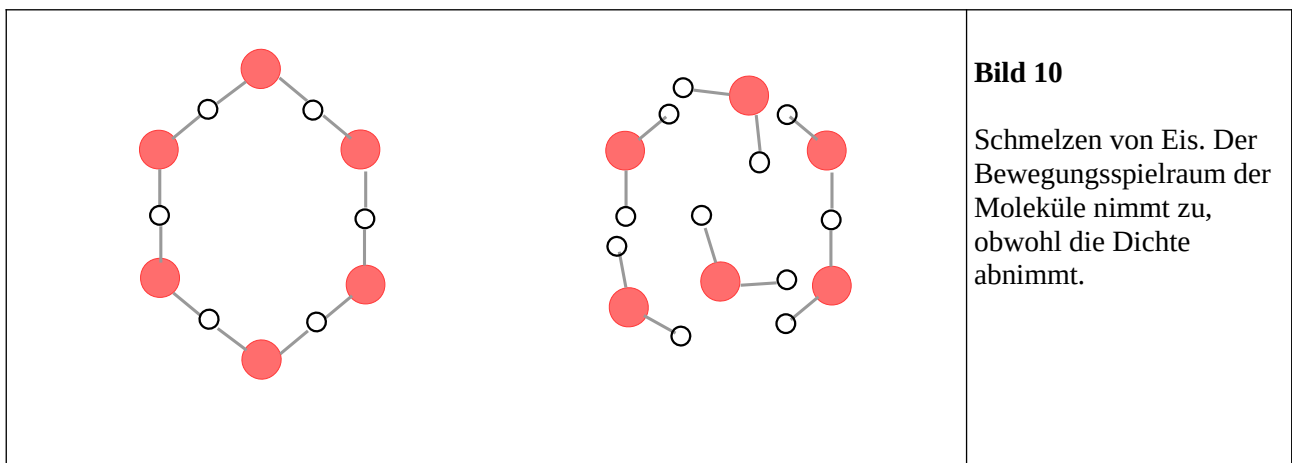
potenziellen. Mit anderen Worten: Sie werden kälter. Dies wird beim Joule-Thomson-Effekt genutzt (Joule, Thomson, 1852).

6.2 Schmelzvorgang

Wird ein Festkörper erwärmt, dann nimmt die kinetische Energie der Gitterbausteine zu. Nähert er sich dem Schmelzpunkt, wird das Gitter gelockert. Dabei erhöht sich die potenzielle Energie auf Kosten der kinetischen, damit auch der Abstand der Gitterbausteine voneinander und sie „gehen auf Wanderschaft“. Dass sie alle gleichzeitig wieder auf ihre Gitterplätze zurückfinden und ihre potenzielle Energie wieder gegen kinetische eintauschen, ist extrem unwahrscheinlich, da sie ja jetzt mehr Raum zur Verfügung haben und mehr Mikrozustände Ω bilden können. Das ist wahrscheinlicher. Weiter zugeführte Energie wird fast vollständig für die Erhöhung des Abstands verbraucht, da dies zu mehr Mikrozuständen führt. Die kinetische Energie bleibt weitestgehend konstant und damit die Temperatur.

Setzt man für Q_{rev} die Schmelzenthalpie Q_{melt} und für T die Schmelztemperatur ein, kann $\frac{Q_{melt}}{T_{melt}}$

gedanklich mit dem Zuwachs an Bewegungsspielraum $\ln(V_2/V_1)$ in Verbindung gebracht werden, in dem sich die Gitterbausteine mit zunehmendem Schmelzvorgang freier bewegen können. Das gilt auch für Wasser, dessen Dichte beim Schmelzen zwar zunimmt, sich aber der Spielraum für die Bewegung der Moleküle nach Auflösen der hexagonalen Struktur dennoch vergrößert (Bild 10). (Ein Wasserstoffatom pro Molekül ragt im Kristall aus der Ebene heraus und ist deshalb in Bild 10, links, nicht eingezeichnet.)



6.3 Osmose

Auf beiden Seiten einer porösen Wand befindet sich Lösemittel, rechts sind jedoch auch noch große Zuckermoleküle vorhanden (Bild 11). Während das Lösemittel durch die Poren diffundiert, können die Zuckermoleküle nicht. Da diese auf ihrer Seite einen Teil des Raums beanspruchen, ist dort auch weniger Lösemittel pro Volumeneinheit (NN 4).

Auf der reinen Lösemittelseite drängen sich die Moleküle dichter um die Poren, so dass sie in größerer Zahl auf die Zuckerseite wechseln als umgekehrt. Dort heben sie den Flüssigkeitspegel an. Erst bei höherem Druck rechts herrscht Diffusionsgleichgewicht.

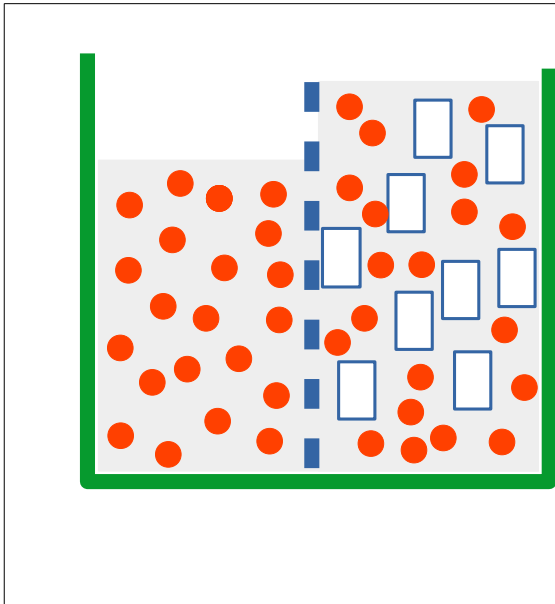


Bild 11

Rot hervorgehoben sind einige Lösemittelmoleküle, um ihre Dichte zu veranschaulichen. Zuckermoleküle beanspruchen rechts einen Teil des Raums. Dort ist die mittlere Dichte des Lösemittels kleiner. Die Chance für die Lösemittelmoleküle, an eine Pore heranzukommen, sind von rechts her geringer als von links.

6.4 Chemische Verschiebung. Kernspin-Multipletts am NH_4^+ und $^{13}\text{CH}_4$

Wasserstoff mit dem Kernspin $\frac{1}{2}$ kann in zwei Richtungen orientiert sein, parallel oder antiparallel zum äußeren Magnetfeld (Bild 11). Sind mehrere Wasserstoffe um einen Kern angeordnet, dieser mit Spin I, dann können sie, je nach Orientierungsmuster (= Mikrozustände), die Resonanzfrequenz des zentralen Kerns unterschiedlich beeinflussen [$I(^{13}\text{C}) = \frac{1}{2}$; $I(\text{N}) = 1$]. Je mehr Mikrozustände der peripheren Wasserstoffe das Signal des zentralen Atoms um den gleichen

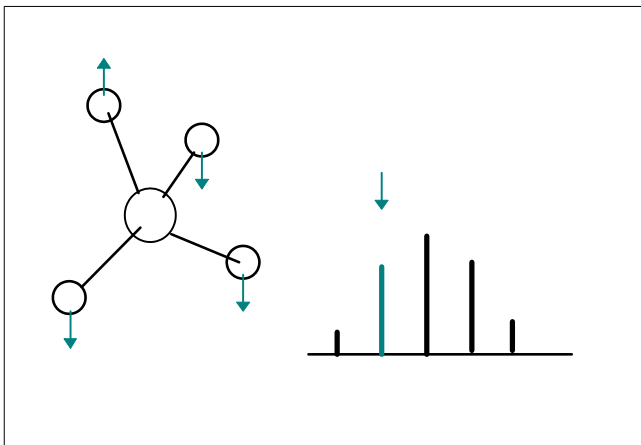


Bild 11

Kernspin-Multiplett. Je mehr äquivalente Kernspinkombinationen der Wasserstoffe den gleichen Verschiebungseffekt ausüben, desto stärker ist das entsprechende Signal des zentralen Kerns. Es entspricht dem statistischen Gewicht W. Dabei setzt sich die Intensität eines Signals aus den Signalen vieler Moleküle zusammen. Horizontal ist die chemische Verschiebung aufgetragen.

Betrag verschieben, desto stärker wird diese Komponente des Multipletts. Dessen Intensitätsverteilung (1:4:6:4:1 bei NH_4^+ bzw. $^{13}\text{CH}_4$) entspricht den statistischen Gewichten und ist ein Maß für die Entropie der jeweiligen Spinkombinationen der beteiligten Wasserstoffkerne [Kreiner, W (2013)].

7. Entropie – ein Maß für die Unordnung?

Diese populäre Deutung trifft das Wesentliche, weil wir nämlich *Ordnung* ganz automatisch mit einem *funktionierenden System* in Verbindung bringen, das aber, wollte man alles dem Zufall überlassen, auf sehr unwahrscheinlichen Kombinationen beruht.

Ein System ist ein Schema oder ein Zusammenwirken von Teilen. Es erfüllt nur dann seinen Zweck, wenn die Elemente in einer ganz bestimmten Weise angeordnet sind: In einem alphabetischen System einer Bibliothek steht L nach K und ermöglicht das Auffinden einer Schrift. Bei einem Automotor müssen die Kolben in den Zylindern angeordnet sein und die Scheibenwischer an der Windschutzscheibe. Nichts würde mehr funktionieren, wenn ein Buch nicht an der richtigen Stelle stünde oder die Scheibenwischer mit den Kolben vertauscht wären. Wie hängt das nun mit dem Begriff der Wahrscheinlichkeit zusammen?

Die vielen einzelnen Elemente eines größeren Systems könnten theoretisch auf eine riesigen Anzahl von Arten miteinander kombiniert sein. Aber nur bei ganz wenigen Anordnungen funktioniert das System. Wir empfinden dann die Teile als *geordnet* und das System als *in Ordnung*, im Sinn von *funktionsfähig*. Der Makrozustand, der das Funktionieren gewährleistet, hat nur wenige Mikrozustände. Und damit ein kleines statistisches Gewicht W , einen kleinen Zahlenwert seines Logarithmus und somit eben eine niedrige Entropie.

8. Notizen und Zusammenfassung

Entropie ist ein Maß für die Anzahl der unterschiedlichen Arten, auf die ein System die gleichen Eigenschaften aufweisen kann. Was gleich ist, hängt von der Fragestellung ab. Haben die Elemente eine innere Dynamik, dann bewirkt diese einen Trend in Richtung zum höchsten Entropiewert. Ganz von selbst.

Der Ausdruck $S = k \cdot \ln W$ bedeutet den Absolutbetrag der Entropie in einem Zustand, das $\frac{Q_{rev}}{T}$ eine Entropiedifferenz.

Betrachtet man die beiden Experimente in Bild 6 und 8, was stellt sich da alles als gleich oder gleichbleibend heraus und wo liegen Unterschiede?

a) Einmal ist es der Wert der Größe Q_{rev}/T , der bei Änderung von T derselbe bleibt. Das liegt daran, dass die Wärme Q_{rev} der Arbeitsleistung entspricht und diese proportional zur absoluten Temperatur T ist, so dass nach einer Division durch T der verbleibende Ausdruck nicht mehr davon abhängt.

b) Gleich ist auch in beiden Gedankenversuchen unter den getroffenen Voraussetzungen das Verhältnis der Volumina vor und nach der Expansion sowie, dass es sich um isotherme Vorgänge handelt. Deshalb ändert sich die Entropie um denselben Betrag. Die Zunahme in der Anzahl der Mikrozustände ist dieselbe.

c) Leistet das Gas bei der isothermen Ausdehnung Arbeit, kann man den Vorgang umkehren, das Arbeitsgas mit Hilfe der mechanisch gespeicherten Energie wieder komprimieren und dieselbe Wärmeenergie in den Speicher zurück fließen lassen. So ein Vorgang heißt „reversibel“

(umkehrbar), und deshalb bekommt die geflossene Wärmemenge Q_{rev} den Index „rev“. Die Expansion nach der Boltzmann-Vorstellung ist *nicht* reversibel.

Die Stirling-Näherung lautet $N! \approx N^N \cdot e^{-N} \cdot (2\pi N)^{1/2}$. Da im Logarithmus die Produkte zu Summanden werden, genügt für große N als Näherung $N! \approx N^N$ und $\ln(N!) \approx N \cdot \ln N$.

Die höchste Entropie hat das System im Zustand der Gleichverteilung, mit $S = k \cdot \ln W_{\text{max}}$. Es befindet sich aber nicht immer in diesem Makrozustand. Im Laufe der Zeit sind es fallweise auch andere Makrozustände, die, je nach ihrem statistischen Gewicht W , zur Entropie beitragen. Für große Teilchenzahlen genügt es, den Logarithmus von W_{max} allein zu nehmen, und dieses in der einfachsten Stirling-Näherung.

Die Zufallsverteilung gilt für das ideale Gas (ohne Anziehungs- oder Abstoßungskräfte). Je stärker Moleküle Kräften ausgesetzt sind oder welche ausüben, desto stärker wird die zufällige Verteilung eingeschränkt und umso weniger können sich die Phänomene der Entropie bemerkbar machen. Bei sehr starken Anziehungskräften und mit abnehmender Temperatur bilden sich Strukturen mit einer deutlich geringeren Anzahl möglicher Mikrozustände und schließlich bleibt nur noch ein Mikrozustand – der ideale Kristall.

Anhang

A1 Statistische Gewichte, exakt und nach der Stirling-Näherungsformel

Man muss, streng genommen, unterscheiden zwischen dem Makrozustand „*exakte Gleichverteilung*“ = W_{max} (genau gleich viele Moleküle in beiden Hälften) und dem Makrozustand „*Verteilung über beide Raumbhälften*“ = W_{Summe} . Dieser umfasst alle denkbaren Makrozustände, auch die mit ungleicher Verteilung über die Teilvolumina, bis hin zur Konzentration aller Moleküle auf jeweils eine Hälfte. Für den Zahlenwert der Entropie macht dies allerdings keinen großen Unterschied aus.

Bei zehn Molekülen, die sich über zwei Hälften eines Raumes ausbreiten können, sind folgende Makrozustände mit den entsprechenden statistischen Gewichten möglich:

a) Nur eine Hälfte (links oder rechts) steht zur Verfügung: $W(10/0) = \frac{10!}{10!0!} = 1$

b) Die Moleküle haben beide Hälften zur Verfügung. In diesem Fall gibt es viele Verteilungsmöglichkeiten, neben der exakten Gleichverteilung (ein Makrozustand) eine große Zahl von ungleichen Aufteilungen (je zwei Makrozustände), einschließlich der beiden Fälle mit allen Molekülen in einer Hälfte. Die Tabelle A 1 gibt ein Beispiel für 10 Moleküle.

Tabelle A 1

Moleküle links/rechts	Statistisches Gewicht W	Summe W
5/5	$W_{\max} = \frac{10!}{5!5!} = 252$	252
6/4 bzw. 4/6	$= \frac{10!}{6!4!} + \frac{10!}{4!6!} = 210 \cdot 2$	420
7/3 3/7	$= \frac{10!}{7!3!} + \frac{10!}{3!7!} = 120 \cdot 2$	240
8/2 2/8	$= \frac{10!}{8!2!} + \frac{10!}{2!8!} = 45 \cdot 2$	90
9/1 1/9	$= \frac{10!}{9!1!} + \frac{10!}{1!9!} = 10 \cdot 2$	20
10/0 0/10	$= \frac{10!}{10!0!} + \frac{10!}{0!10!} = 1 \cdot 2$	2
	Summe:	$1024 = 2^{10}$
	Logarithmus:	$\ln 2^{10} = 10 \cdot \ln 2$

Für 10 Moleküle beträgt die Summe aller statistischen Gewicht $W_{\text{Summe}} = 2^{10} = 1024$, der Logarithmus $\ln W_{\text{Summe}} = 10 \cdot \ln 2 = 6,93$.

Der Makrozustand mit dem höchsten statistischen Gewicht, bei exakten Gleichverteilung, umfasst bei 10 Molekülen $W_{\max} = \frac{10!}{5!5!} = 252$ Mikrozustände (Tabelle). Der Logarithmus ist $\ln W_{\max} = 5,53$.

Die Stirling-Näherung, angewandt auf W_{\max} , eliminiert diesen Unterschied jedoch:

$$\ln W_{\max} = \ln \frac{10!}{5!5!} \approx 10 \cdot \ln 10 - 2 \cdot 5 \cdot \ln 5 = 10 \cdot [\ln 10 - \ln 5] = 10 \cdot \ln 2 = 6,93$$

Für N Moleküle:

Das statische Gewicht für den Fall, dass der Aufenthalt von N Molekülen auf eine Hälfte begrenzt ist und jedes Molekül gerade eine Raumzelle belegt, beträgt $W=1$, der Logarithmus $\ln W=0$.

Haben die Moleküle das doppelte Volumen zur Verfügung und damit doppelt so viele Raumzellen, dann ist die Summe aller statistischen Gewicht $W_{\text{Summe}} = 2^N$, der Logarithmus $\ln W_{\text{Summe}} = N \cdot \ln 2$. Das höchste statistische Gewicht eines einzelnen Makrozustands, entsprechend einer

Gleichverteilung, ist $W_{\max} = \frac{N!}{(N/2)!(N/2)!}$. Dies ergibt, mit der einfachsten Form der Stirling-Näherung, ebenfalls 2^N und den Logarithmus $\ln W_{\max} = N \cdot \ln 2$. Die stark verkürzte Stirling-Näherung

erhöht den Zahlenwert von $\ln W_{\max}$ gerade so, dass man $\ln W_{\text{Summe}}$ erhält, also den Logarithmus der Summe aller Mikrozustände.

Anzufügen ist, dass auch in einer exakten Rechnung und bei großen N im Logarithmus des statistischen Gewichts alle W 's aus ungleichen Verteilungen gegenüber W_{\max} vernachlässigt werden können. So beträgt bei 20 Molekülen das Verhältnis von $\ln W_{\text{Summe}}$ zu $\ln W_{\max} = 1,1432$, bei 60 Molekülen aber nur noch 1,0580, so dass bei Molmengen der Unterschied nicht mehr sehr ins Gewicht fallen dürfte.

Bisher lautete die Fragestellung, um welchen Betrag sich die Entropie erhöhe, wenn die Zwischenwand geöffnet wird. Eine andere Frage ist die, um wie viel wahrscheinlicher es sei, dass sich die Moleküle bei offener Zwischenwand in *irgendeiner Verteilung* über beide Räume ausbreiten gegenüber dem Fall, dass sich alle in eine der beiden Hälften zurückziehen? Dazu muss man von W_{Summe} zwei Mikrozustände abziehen. Das Verhältnis der statistische Gewichte – für alle Aufteilungen zusammen gegenüber der Konzentration auf nur eine Seite – lautet dann

$$\frac{W_{\text{Summe}} - 2}{2} .$$

A2 Entropie und Wahrscheinlichkeit nach Boltzmann

Boltzmann (2000) konstruierte ein Funktion P, die die Anzahl aller möglichen Mikrozustände (*Komplexionen*) angibt, sowie eine Funktion Ω , den Logarithmus von P, die er das *Permutationsmaß* nennt und die er mit dem von Clausius geprägten Entropiebegriff in Verbindung bringt:

$$\int \left(\frac{\delta Q}{T} \right) = 2/3 \Omega$$

Der Ansatz von Boltzmann geht über die räumlich-dynamische Verteilung hinaus und umfasst auch die Vorstellung, dass die Teilchen eines Gases durch Stöße ihre Geschwindigkeiten (und damit ihre kinetische Energie, die „lebendige Kraft T“) so lange änderten, bis sie eine bestimmte Geschwindigkeitsverteilung erreicht hätten (die Maxwell-Boltzmann-Verteilung, NN 5). Er konstruierte eine Funktion H (der griechische Großbuchstabe Eta für E), an der man dieses Verhalten studieren kann (NN 6). Mit seiner Annahme, dass die kinetische Energie der Moleküle nur in ganzzahligen Vielfachen einer kleinsten Einheit möglich sei, nimmt er die Quantenmechanik vorweg (Boltzmann, 2000; S. 177).

Literatur

Boltzmann, L (2000). Entropie und Wahrscheinlichkeit. Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften. Band 286. Verlag Harry Deutsch GmbH, Frankfurt/M.

Brown, R (1905). A brief account of microscopical observations made in the months of June, July and August, 1827, on the particles contained in the pollen of plants; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies. *Philosophical Magazine*, 4, 161–173.

Clausius, R (1865). Über verschiedene, für die Anwendung bequeme Formen der Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie. (auch Vortrag vor der Zürcher Naturforschenden Gesellschaft). In: *Annalen der Physik und Chemie*. Band 125, 353–400.

Gay-Lussac (1807). <https://de.wikipedia.org/wiki/Gay-Lussac-Versuch> . Sowie:
Joseph Louis Gay-Lussac: *Premier Essai pour déterminer les variations de température qu'éprouvent les gaz en changeant de densité, et considérations sur leur capacité pour le calorique*. Mém. d'Arcueil 1807; erneut abgedruckt in Ernst Mach: *Die Principien der Wärmelehre*, Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1896, ab S. 461. Siehe auch darin die Erläuterungen ab S. 198.

Joule, JP, Thomson, W (1852). On the thermal effects experienced by air in rushing through small apertures. *Philosophical Magazine, Series 4*, 4, Issue 284, 481-492.

Kreiner, W (2013). Entropie – was ist das? p. 12. [10.18725/OPARU-2609](https://doi.org/10.18725/OPARU-2609)

NN 1: <http://www.biologie-schule.de/diffusion.php>

NN 2: https://de.wikipedia.org/wiki/Brownsche_Bewegung

Lizenzhinweis: [Jkrieger](#) am [Deutschen Krebsforschungszentrum](#) in der Arbeitsgruppe B040 Biophysik der Makromoleküle, [Brownianmotion beads in water spim video](#), [CC BY-SA 3.0 DE](#)

NN 3: <https://de.wikipedia.org/wiki/Teichfrosch>

Lizenzhinweis: Helge Busch-Paulick (Grand-Duc @ Wikipedia)
(https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Rana_esculenta_on_Nymphaea_edit.JPG), „Rana esculenta on Nymphaea edit“, <https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/legalcode>

NN 4: <https://de.wikipedia.org/wiki/Osmose>

NN 5: <https://de.wikipedia.org/wiki/Maxwell-Boltzmann-Verteilung>

NN 6: <https://en.wikipedia.org/wiki/H-theorem>

Wedler G (1982). *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. Verlag Chemie. S