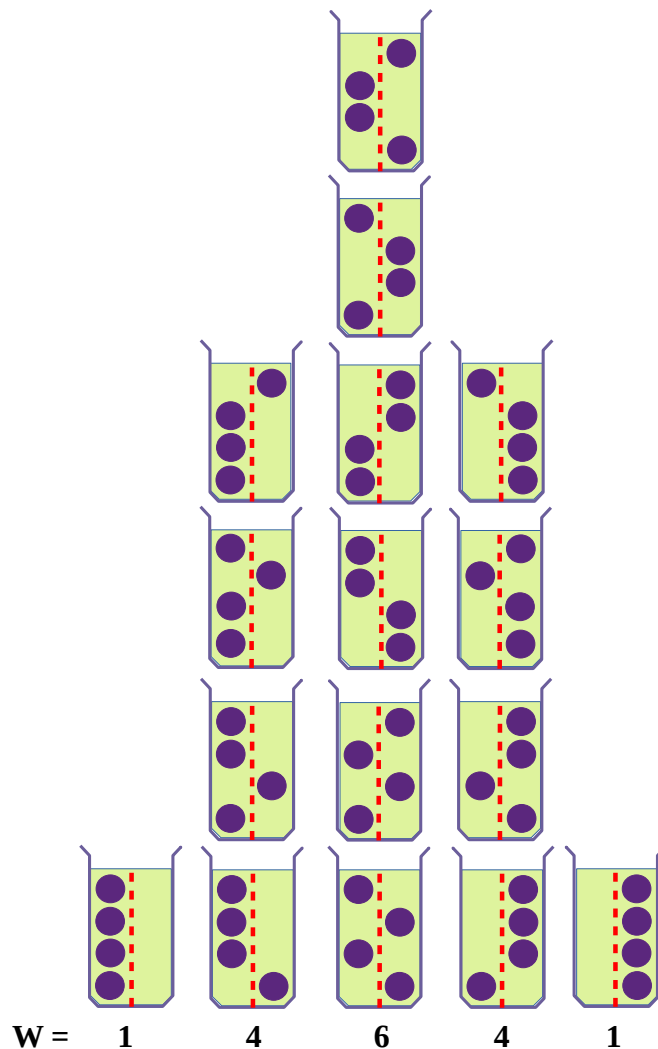


Die rätselhafte Größe E.

Was kann man sich unter Entropie vorstellen?



	Seite
3	1. Die Beobachtung
	2. Formulierungen des Entropiebegriffs
4	3. Das statistische Modell
	3.1 Mikro- und Makrozustände
7	3.2 Weshalb der Logarithmus?
8	3.3 Moleküle in Mol-Mengen
10	4. Entropie, thermodynamisch gemessen
11	5. Welche Funktion hat der Faktor k?
12	6. Effekte bei spontaner Entropiezunahme
	6.1 Joule-Thomson-Effekt
13	6.2 Schmelzvorgang
14	6.3 Osmose
14	6.4 Chemische Verschiebung. Kernspin-Multipletts am NH₄⁺ und ¹³CH₄
15	6.5 Mischungsentropie
	6.6 Beitrag der Entropie zum Reaktionsverhalten
16	7. Räume in Stockwerken. Verteilung über Energieniveaus
17	8. Entropie – ein Maß für die Unordnung?
18	9. Notizen und Zusammenfassung
19	Anhang
	A1 Statistische Gewichte, exakt und nach der Stirling-Näherungsformel
21	A2 Entropie und Wahrscheinlichkeit nach Boltzmann
22	Literatur

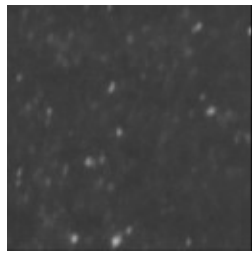
1. Die Beobachtung

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.



[Jkrieger](#) am [Deutschen Krebsforschungszentrum](#) in der Arbeitsgruppe B040 Biophysik der Makromoleküle.
Lizenzhinweis in NN2

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. Jhd. 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

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 ersten Teil 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 gleichmäßigen Verteilung, der 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 (1865) definiert Entropie über die bei einer isothermen Expansion reversibel zugeführte Wärmemenge δQ_{rev} in der Form $dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$ und $\Delta S = \int \left(\frac{\delta Q_{rev}}{T} \right) = \frac{Q_{rev}}{T}$. Eine Teilchenvorstellung ist dafür nicht notwendig, es könnte sich auch um ein Materie-Kontinuum handeln.

3. Das statistische Modell

3.1 Mikro- und Makrozustände

Enten, an einer Stelle in eine Wasserfläche gesetzt, verteilen sich ziemlich schnell über den ganzen Teich (Bild 3). Das hängt nicht nur mit ihrer Beweglichkeit zusammen, sondern auch damit,

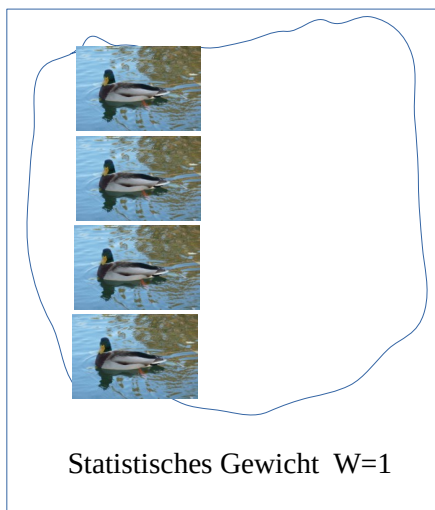
Bild 3 Enten im Teich

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

Sind anfangs alle Enten auf einer Seite (unten), dann besteht bei ihnen die Tendenz, sich über beide Seiten zu verteilen. Weil sie dafür mehr Möglichkeiten haben.

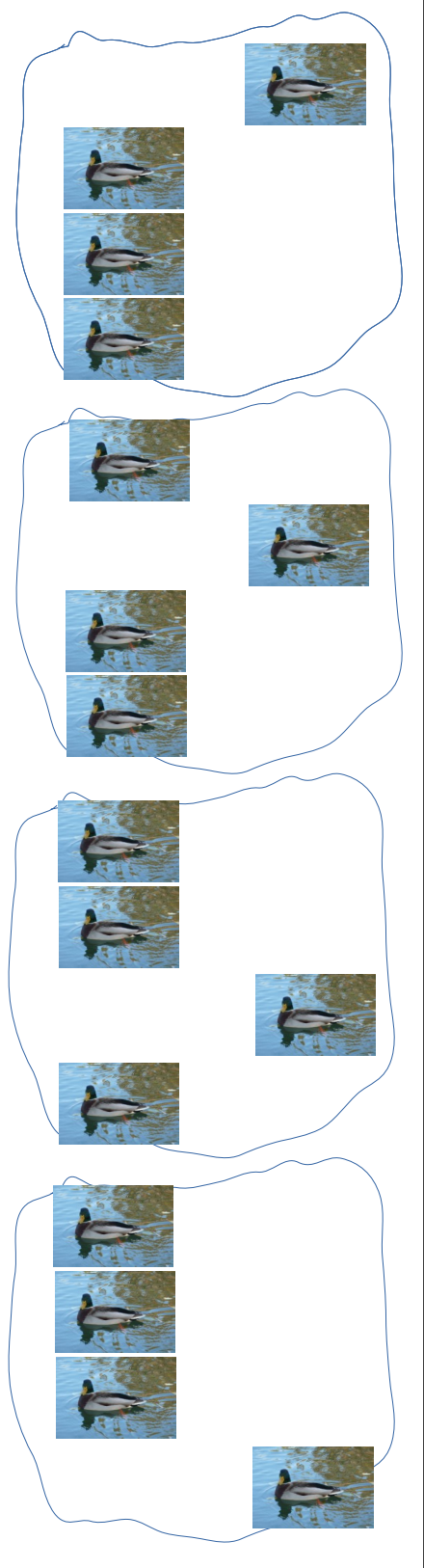
Rechts sind Beispiele gezeigt, wo jeweils eine Ente ausbüxt.

Es gibt 4 Möglichkeiten.



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

Statistische Gewicht $W=4$



dass es für die Verteilungen der Enten über die beiden Hälften ganz unterschiedlich viele Möglichkeiten gibt.

Man teilt den Teich in Zellen ein, die gerade so groß sind, dass vier Enten in einer **Hälfte** ausreichend Futter finden. Sind alle vier in dieser Hälfte versammelt und in der anderen tummelt sich keine, dann gibt es nur diese eine Möglichkeit der Aufteilung (sie noch einmal auf derselben Seite untereinander zu vertauschen würde nichts Neues bringen an Verteilungen über *beide* Raumhälften). Aber vier Aufteilungsmöglichkeiten gibt es, wenn jeweils eine Ente rechts Futter sucht. Wirft man ab und zu einen Blick auf den Teich, dann wird man öfter eine Ente rechts schwimmen sehen, aber nur selten, dass sich alle vier auf einer Seite drängen. Statt der Enten 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. „Häufig“ bedeutet „im zeitlichen Mittel“. 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 die thermodynamischen Eigenschaften oder die Kernspinkonstellationen an Molekülen, die zur selben chemischen Verschiebung führen (Abschnitt 6.4).

Viele Effekte könnten damit erklärt werden, 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 auch von der Fragestellung ab. Hat man zum Beispiel weiße und schwarze Moleküle aus demselben Material in einer Petrischale, in zwei Schichten übereinander, so können entweder alle weißen oben liegen oder oder alle schwarzen. Dazwischen gibt es viele Permutationen.

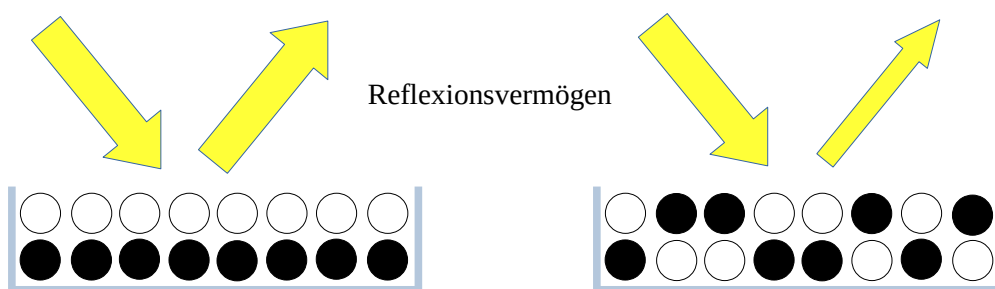


Bild 4 Permutationen von weißen und schwarzen Kugeln. Die weißen reflektieren stark, die schwarzen nicht.

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 :

$$W_{\max} = \frac{N!}{(N/2)! \cdot (N/2)!} \quad , \quad [\text{EQ 1}]$$

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. Dafür ist es gleichgültig, wie die Kugeln liegen.

<p>W = 1 4 6 4 1</p>	<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 das Kriterium 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>
---	--

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

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

[EQ 2]

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.

<p>Zwischenbilanz, statistisches Modell</p> <p>Entropie ist ein Maß für die Anzahl der unterschiedlichen Möglichkeiten, Elemente so zu kombinieren, dass das Ensemble die gleichen Eigenschaften hat.</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 spontanen, 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>Bestimmte Anordnungen haben gleiche Eigenschaften</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 ihre 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 im Sinn einer bestimmten Eigenschaft.

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 der Entropien, $S_{AB} = S_A + S_B$, macht. Und das leistet der Logarithmus:

Für $S \sim \ln W$ ist $S_{AB} = S_A + S_B \sim \ln W_A + \ln W_B = \ln (W_A \cdot W_B)$ [EQ 3]

Die Entropie misst die Wahrscheinlichkeit über eine logarithmische Funktion.

3.3 Moleküle 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 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 $N_1 + N_2 = N$ [EQ 4]

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, so 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:

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

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

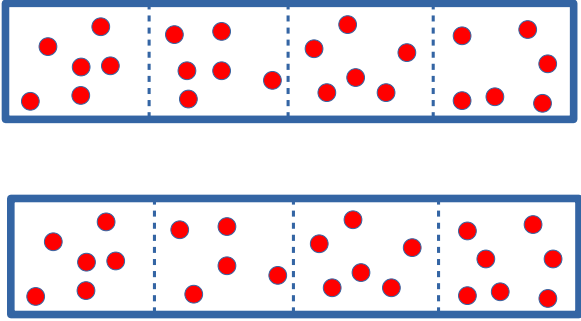
	<p>Bild 6a Statistisches Gewicht W_1 Die Moleküle sind links konzentriert.</p>
	<p>Bild 6b Statistisches Gewicht W_2. Gezeigt ist die Gleichverteilung. Die Moleküle sind ohne Arbeitsleistung in das doppelte Volumen ausgeströmt. Die Temperatur ist – nach Einstellung des Gleichgewichts – dieselbe geblieben. 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 (Bild 7):

<p>Bild 7 Oben: Verteilung auf das Vierfache des Ausgangsvolumen, mit gleich vielen Molekülen in jedem Teilvolumen.</p> <p>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:

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

Wie verhält sich nun die Aufteilung über 4 Teilvolumina zu der über 2 (Bild 6b)? Die Differenz zwischen den *Logarithmen* der statistischen Gewichten W_4 (Bild 7) 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 ($V_1 \rightarrow V_2$) das statistische Gewicht W des wahrscheinlichsten Makrozustands (= Zahl seiner Mikrozustände) um einen bestimmten Betrag zu, dann ist der Logarithmus dieses Betrags (in der verkürzten Stirling-Näherung)

$$\text{Teilchenzahl mal } \ln(V_2/V_1) . \quad \text{[EQ 5]}$$

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

4. Entropie, thermodynamisch gemessen

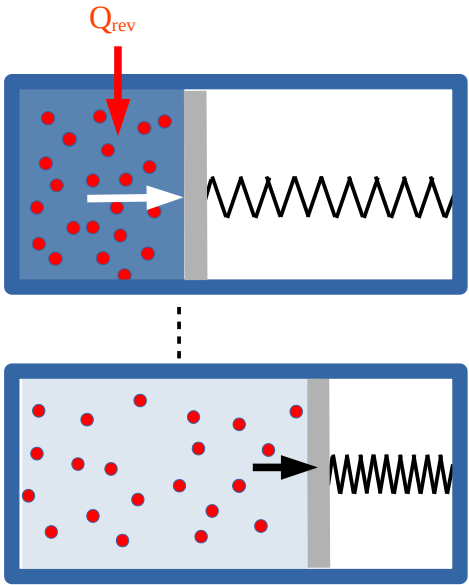
Clausius (1865) prägte als erster den Entropiebegriff aus einer Beobachtung an der isothermen Ausdehnung, mit *Wärmeumsatz* und unter *Arbeitsleistung* (Bild 8 und 9). Es handelt sich um einen Gedankenversuch.

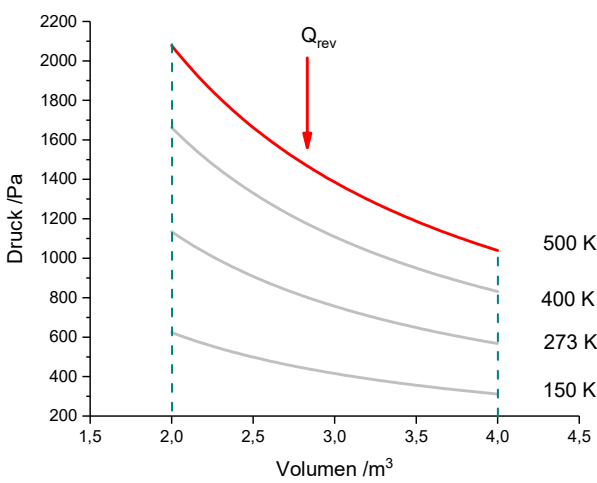
Er nannte die Größe

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

Entropie.

[EQ 6]

	<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) 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. Am Ende 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 der durch die Ausdehnung geleisteten Arbeit (Bild 9) 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 des statistischen Gewichts (dimensionslos). Dieser Differenz von Anfangs- und Gleichgewichtswert entspricht nach Clausius (Bild 8) ein einziger Messwert Q_{rev}/T (hier mit der Einheit J/K). Unterschiedlich sind auch die Zahlenwerte.

Während der Ausdehnung auf das doppelte Volumen hat man zwar Wärme eingebracht, die entsprechende Energie hat aber das System gleich wieder verlassen und ist mechanisch als potenzielle Energie E_{pot} gespeichert (deshalb ist Entropie nicht mit einer Wärme gleichzusetzen). Die Temperatur ist dieselbe geblieben. Die Verteilung ist dieselbe wie nach dem Überströmversuch. Ein Unterschied besteht jedoch zwischen diesem 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?

Planck führte den Faktor k ein, um die Ergebnisse aus der Teilchenvorstellung und aus dem thermodynamischen Experiment einander anzugleichen. Dieser Faktor stellt neben der Gleichheit im Zahlenwert auch eine Gleichheit der Dimensionen her (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:

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{1}{T} \int (pdV) = \frac{nRT}{T} \cdot \int \left(\frac{dV}{V}\right) = n \cdot R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} . \quad [\text{EQ 7}]$$

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

$$\Delta S \sim \ln W_2 - \ln W_1 = n \cdot N_A \cdot \ln [V_2/V_1]. \quad [\text{EQ 8}]$$

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 (auf welche Weise, das ist gleichgültig, nur Anfangs- und Endzustand müssen dieselben sein). 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):

$$k \cdot n \cdot N_A \cdot \ln [V_2/V_1] = n \cdot R \cdot \ln [V_2/V_1] \quad [\text{EQ 9}]$$

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

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

[EQ 2]

Die Konstante k wurde zu Ehren Boltzmanns benannt. Sie 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 Dimensionen Energie und Temperatur in den Einheiten J und K enthalten.

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. Effekte bei spontaner Entropiezunahme

Die stochastische Brownsche Bewegung (Bild 2) 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.

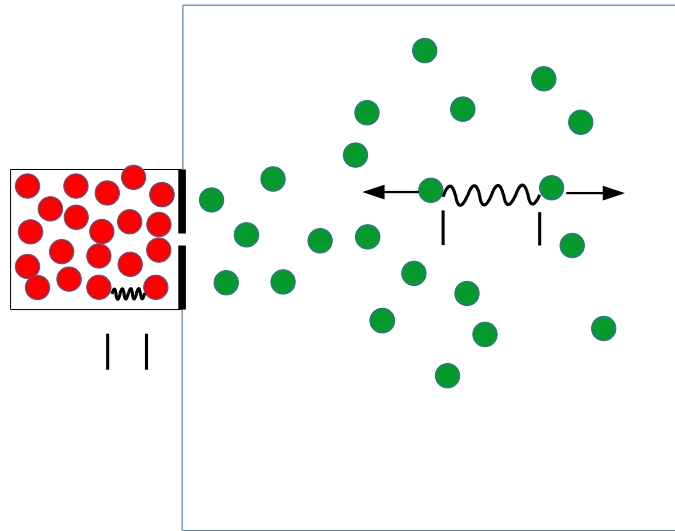
Zum Begriff der absoluten Temperatur T : Sie ist ein Maß für die kinetische Energie der Teilchen ($\frac{1}{2}kT$ pro Freiheitsgrad). Langt man an eine heiße Tasse, dann spürt man gleichsam die Bewegung der Moleküle. Damit können diese Energie auch z.B. auf ein Thermometer übertragen. Wird kinetische 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 reagieren kann.

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 (Bild 10). Mit anderen Worten: Sie werden kälter. Dies wird beim Joule-Thomson-Effekt genutzt (Joule, Thomson, 1852).

Bild 10

Joule-Thomson-Effekt. Die Moleküle strömen aus und entfernen sich dabei voneinander, gegen ihre Anziehungskraft. Sie erhöhen ihre potenzielle Energie auf Kosten der kinetischen, so dass sie dabei abkühlen.



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 bilden können. Das ist wahrscheinlicher. Weiter zugeführte Energie wird fast vollständig für die Erhöhung des Abstands verbraucht, da dies zu noch mehr Mikrozuständen führt. Die kinetische Energie bleibt weitestgehend konstant und damit die Temperatur.

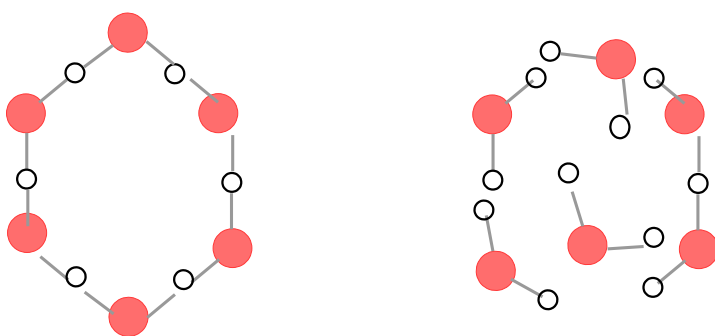


Bild 11

Schmelzen von Eis. Der Bewegungsspielraum der Moleküle nimmt zu, obwohl das Volumen abnimmt.

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

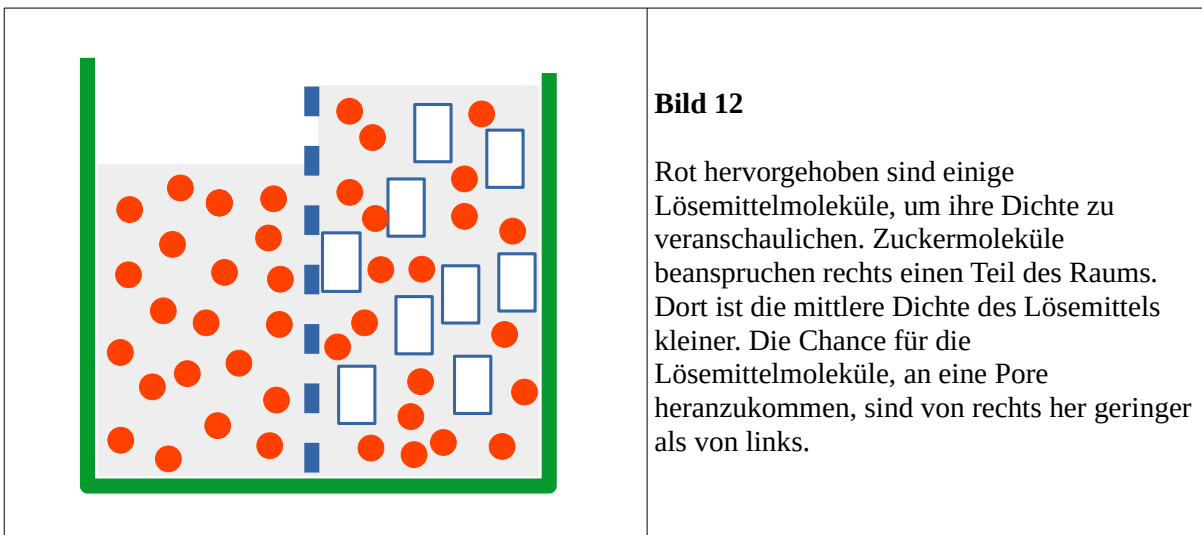
gedanklich mit dem Zuwachs an Bewegungsspielraum $\ln(V_2/V_1)$ in Verbindung gebracht werden, in dem sich die Gitterbausteine mit zunehmendem Schmelzvorgang freier bewegen können. Das gilt auch für Wasser, wo die Dichte beim Schmelzen zwar zunimmt, sich aber dennoch der Spielraum

für die Bewegung der Moleküle nach Auflösen der hexagonalen Struktur vergrößert (Bild 11). (Ein Wasserstoffatom pro Molekül ragt im Kristall aus der Ebene heraus und ist deshalb in Bild 11, links, nicht eingezeichnet.)

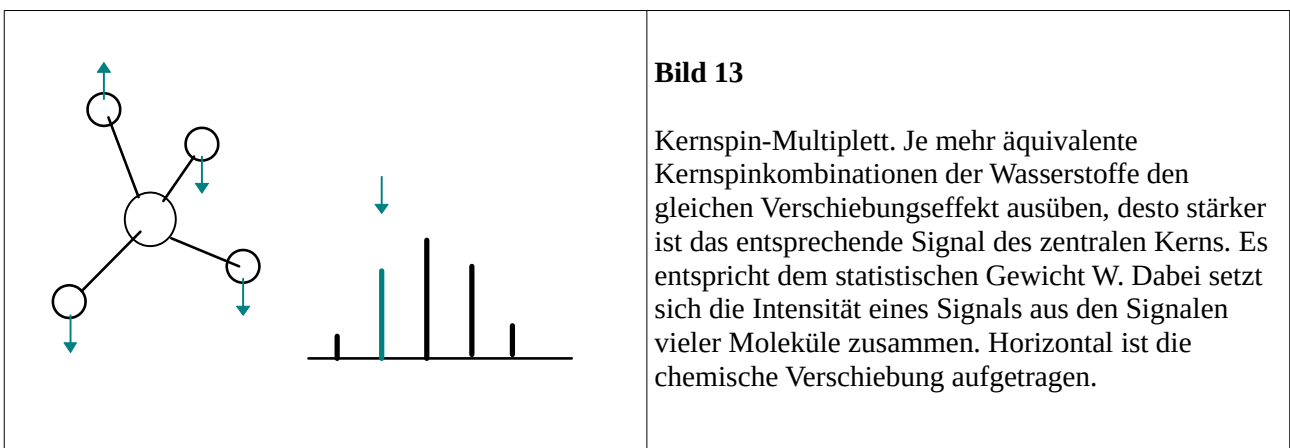
6.3 Osmose

Auf beiden Seiten einer porösen Wand befindet sich Lösemittel, rechts sind jedoch auch noch große Zuckermoleküle vorhanden (Bild 12). Das Lösemittel diffundiert durch die Poren, die Zuckermoleküle können das nicht. Da diese auf ihrer Seite einen Teil des Raums beanspruchen, ist dort auch weniger Lösemittel pro Volumeneinheit (NN 3) als links, seine Konzentration ist geringer.

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. Es stellt sich ein Kompromiss ein zwischen einer völligen Gleichverteilung der Lösemittelmoleküle und einer Gegenströmung aufgrund des zunehmenden Drucks von rechts.



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 13). 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 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 (2013)].

6.5 Mischungsentropie

Der Trend der Moleküle, sich über das gesamte Volumen auszubreiten, beeinflusst auch sehr stark das Mischungsverhalten. Hat man je 100 ml zweier Flüssigkeiten, A und B, und kippt sie in ein Becherglas zusammen, dann können sich die Moleküle A und B über je 200 ml ausbreiten. Infolge ihrer Bewegung werden sich A und B mischen, da jede Molekülsorte im gesamten Raum mehr Mikrozustände bilden kann als zuvor. Umgekehrt: Mischt man A und B gründlich, dann ist es extrem unwahrscheinlich, dass sie sich von selbst entmischen. Dazu müssten sich beide Substanzen aus dem Zustand der Gleichverteilung über das Gesamtvolumen (mit vielen Mikrozuständen) wieder in den Zustand extremer Ungleichverteilung (je 1 Mikrozustand) begeben.

Dieser Trend ist selbst dann noch wirksam, wenn man, wie bei polaren und unpolaren Flüssigkeiten, eine Mischbarkeit gar nicht erwartet, da die polaren Moleküle fest zusammenhalten (polares Nitrobenzol und unpolares n-Hexan). Ihre kinetische Energie ermöglicht es den Molekülen jedoch, zwischen die jeweils anderen Moleküle einzudringen und neue, großräumiger Mikrozustände zu bilden. Die Folge sind zwei getrennte, aber nicht reine Phasen: Nitrobenzol, in das sich einige Moleküle n-Hexan verirrt haben und das Gegenstück dazu.

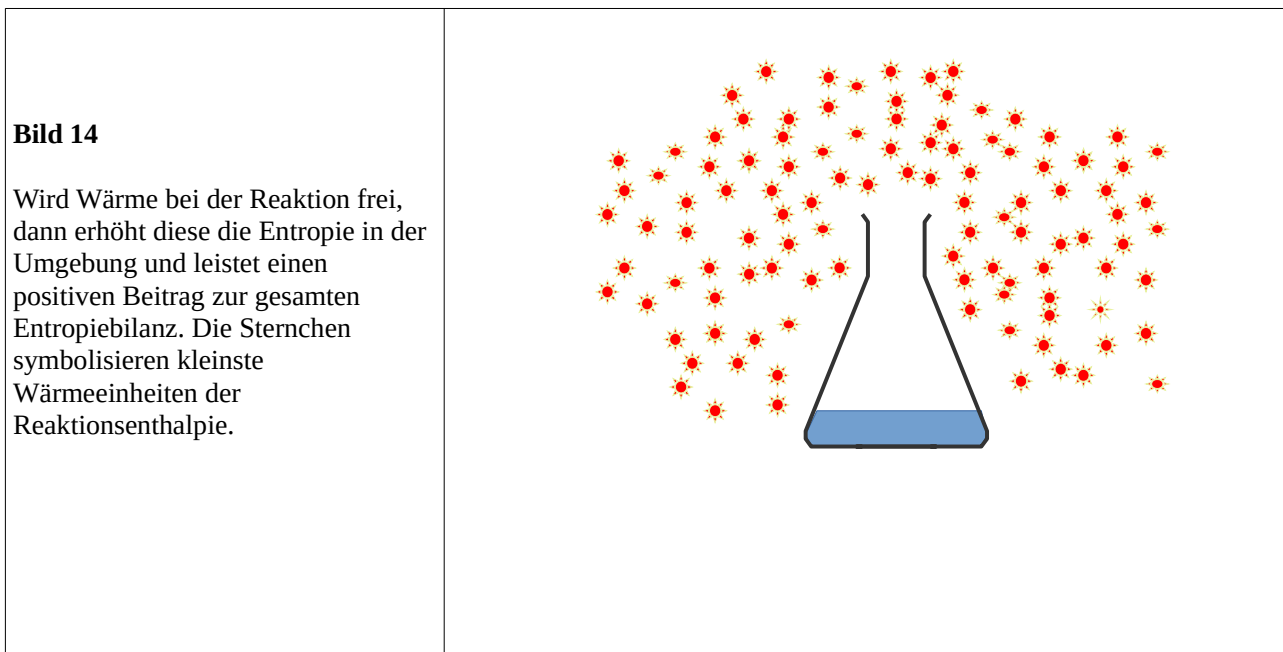
6.6 Beitrag der Entropie zum Reaktionsverhalten

Eine chemische Reaktion (aus Edukten werden Produkte) ist verbunden mit einem Energieumsatz. Thermodynamisch ist in diesem Zusammenhang die Änderung der „freie Enthalpie“ ΔG

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad [\text{EQ 10}]$$

im Verlauf der Reaktion wichtig. Das Δ vor den Größen G, H und S bezieht sich auf die Differenz „nach der Reaktion minus vor der Reaktion“. ΔH ist die Reaktionsenthalpie, also die Wärme, die entweder hineingesteckt werden muss (positiv gerechnet) oder frei wird (negatives Vorzeichen). Dabei gilt: Insgesamt muss das ΔG negativ sein, damit eine Reaktion in Gang kommt. Nimmt die Entropie S während der Reaktion zu (positives ΔS), befinden sich die Produkte also in einem Zustand höherer Entropie als die Edukte, dann trägt das Minus in der Gleichung zu einem negativen ΔG bei und unterstützt so die Reaktion. Das ist zum Beispiel in besonderem Ausmaß dann der Fall, wenn aus festen oder flüssigen Edukten gasförmige Produkte werden. Gasmoleküle breiten sich über das tausendfache Volumen aus, können viel mehr Mikrozustände einnehmen und weisen somit einen höheren Entropiewert auf. Aus dem ΔG^0 (bei Standardbedingungen) berechnet man die Gleichgewichtskonstante K.

Bleibt noch die Rolle der Reaktions-Enthalpie, ΔH , der Wärmetönung, und die Frage, weshalb exotherme Reaktionen im allgemeinen so bereitwillig spontan ablaufen. Warum macht eine starke Wärmetönung das ΔG mehr negativ? Auch das hat mit einer Entropievermehrung zu tun, und zwar im Bereich außerhalb des Erlenmeyerkolbens:



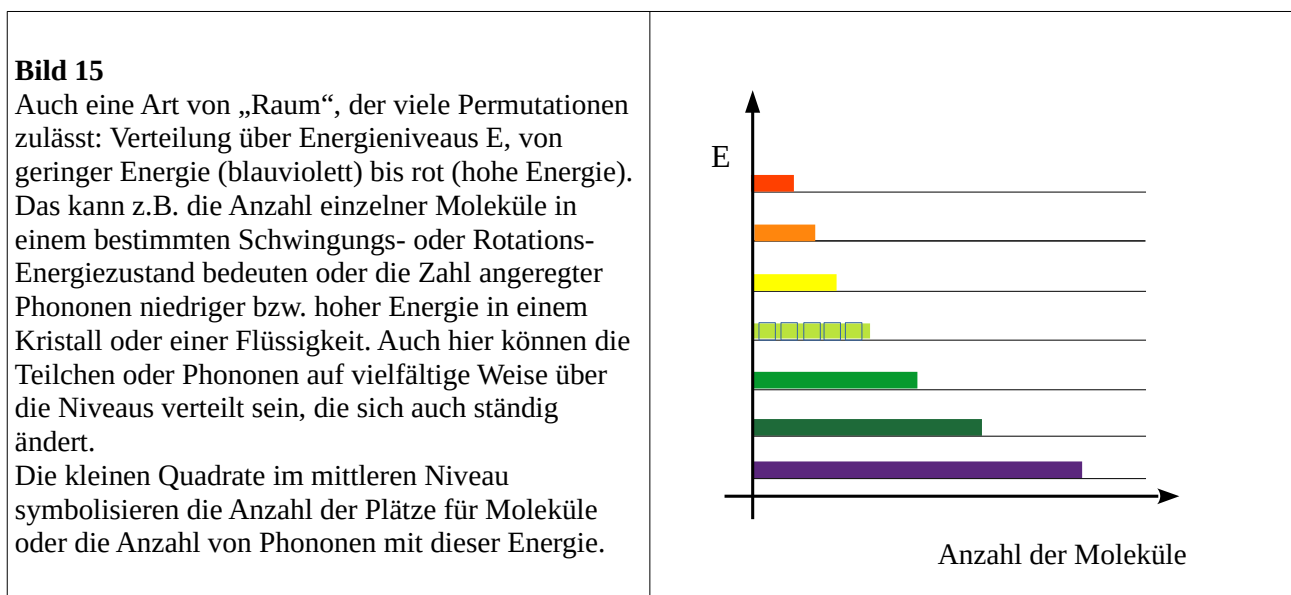
Verlässt Wärme die Substanzen, dann sprühen Wärmeportionen wie Funken in die Umgebung und steuern so einen Zustand gleichmäßiger Verteilung über ein großes Volumen und damit hoher Entropie an. Damit unterstützt die Wärme, die abgegeben wird, über das gesamte System betrachtet, die Reaktion. Es ist extrem unwahrscheinlich, dass die einzelnen Wärmeanteile wieder zurückfindet und die Substanzen nochmals erhitzen. Das macht den Ablauf der Reaktion wahrscheinlicher. Und damit das in das Vorzeichenschema passt, wird die abgegebene Wärme negativ gerechnet $[-\Delta H]$.

7. Räume in Stockwerken. Verteilung über Energieniveaus

Am Anfang haben wir – in der statistischen Betrachtungsweise – von Verteilungsmustern im Raum gesprochen und sie Mikrozustände genannt. Viele Mikrozustände, die der Substanz dieselben Eigenschaften verleihen, bilden einen Makrozustand. Es gibt aber noch eine andere Art von Raum, über den sich die Moleküle ausbreiten und Mikrozustände wie Makrozustände bilden können: Das sind die Energieniveaus. Dabei spielen Schwingungen eine große Rolle. Das können Normalschwingungen einzelner Moleküle sein und ihre angeregten Zustände, aber auch die vielen Schwingungsmöglichkeiten eines Festkörpers oder einer Flüssigkeit, die Phononen. Man kann sich diese Energieniveaus vorstellen wie die Stockwerke eines Hochhauses. Nur: die zu erreichen braucht es Energie, und die haben Moleküle nur begrenzt zur Verfügung. Deshalb werden es in höheren Regionen weniger und weniger. Es ist ein Kompromiss zwischen gleichmäßiger Verteilung und zur Verfügung stehender Energie.

Auch hier gibt es einen Zustand, der am wahrscheinlichsten ist (Bild 15). Das ist die „Boltzmann-Verteilung“ (NN 4). Die Moleküle sprechen sich gleichsam so ab, dass immer nur wenige so viel Energie erhalten, dass sie ganz oben residieren können, aber das wechselt ja auch ständig. Die

Länge der farbigen Balken bedeutet den Anteil der Moleküle in den Niveaus oder den Anteil der Schwingungen in einem Festkörper, der mit dieser Energie angeregt ist (die „Besetzungsdichte“). Es ist zwar keine Gleichverteilung, aber es ist alles im Gleichgewicht: Wären es in einem Niveau einmal etwas weniger oder mehr Moleküle, dann würden Stöße das sofort wieder ausgleichen.



Rechnet man alle Plätze in allen Stockwerken zusammen, so, wie sie nach der Boltzmann-Verteilung belegt sind, dann gibt das die „Zustandssumme“ [Wedler (2000)]. Edukte und Produkte haben meist unterschiedliche Boltzmann-Verteilungen und insgesamt unterschiedliche Entropiewerte [Man kann sie in Tabellen finden, Stichwort: „Standardbildungsentropie“]. Je höher der Entropiewert der Produkte, desto weiter wird das Reaktionsgleichgewicht auf ihrer Seite sein.

8. 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, also seltenen 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 (Bild 16).

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

Bild 16

Bibliothek in Maria Laach.

Foto: Marco Rothbrust.

Zur Verfügung gestellt
durch die Benediktinerabtei
Maria Laach.



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 eine niedrige Entropie.

9. Notizen und Zusammenfassung

1. 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.
2. Der Ausdruck $S = k \cdot \ln W$ bedeutet den Absolutbetrag der Entropie in einem einzelnen Zustand, das $\frac{Q_{rev}}{T}$ eine Entropiedifferenz.
3. 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 den Index „rev“, also Q_{rev} . Die Expansion nach der Boltzmann-Vorstellung ist *nicht* reversibel.

4. 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 $\ln(N!) \approx N \cdot \ln N$.

5. 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.

6. Die uneingeschränkte 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 der „*Summe aller Verteilungen über beide Raumhälften*“ = W_{Summe} . Diese umfasst alle denkbaren Makrozustände, auch die mit ungleicher Besetzungsdichte der Teilvolumina, bis hin zur Konzentration aller Moleküle auf jeweils eine Hälfte. Für den Zahlenwert der Entropie bei großen Teilchenzahlen 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.]

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 $\ln W_{\max} = 5,53$, also deutlich niedriger als das Ergebnis für $\ln W_{\text{Summe}} [= 6,93]$.

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

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

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	$= \frac{10!}{10!2!} + \frac{10!}{0!10!} = 1 \cdot 2$	2
	Summe:	$1024 = 2^{10}$
	Logarithmus:	$\ln 2^{10} = 10 \cdot \ln 2$

Für N Moleküle: Wenn der Aufenthalt von N Molekülen auf eine Hälfte begrenzt ist und jedes Molekül gerade eine Raumzelle belegt, ist das statistische Gewicht $W=1$, 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 $\frac{N^N}{(N/2)^{(N/2)}(N/2)^{(N/2)}}$ und damit ebenfalls 2^N sowie 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 fällt.

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 bestimmte Seite – lautet nun

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

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:

$$\int \left(\frac{\delta Q}{T} \right) = 2/3 \Omega \quad [\text{EQ 12}]$$

Der Ansatz von Boltzmann geht über die räumlich-dynamische Verteilung hinaus und umfasst auch die Vorstellung, dass die Teilchen eines *idealen Gases* durch Stöße ihre Geschwindigkeiten (und damit ihre kinetische Energie, er nannte sie die „lebendige Kraft T“) so lange änderten, bis sie eine bestimmte Geschwindigkeitsverteilung erreicht hätten (die Maxwell-Boltzmann-Verteilung). Er konstruierte eine Funktion H (der griechische Großbuchstabe Eta für E), an der man dieses Verhalten studieren kann (NN 5). 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. Darin auch 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://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:5:1-10.18725-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/Osmose>

NN 4: <https://de.wikipedia.org/wiki/Maxwell-Boltzmann-Verteilung>

NN 5: <https://en.wikipedia.org/wiki/H-theorem>

Wedler G (1982). *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. Verlag Chemie. S. 46