

Abb. 13.2a–d. Beispiele für irreversible Vorgänge. (a) Temperaturausgleich; (b) Ausströmen eines Gases ins Vakuum; (c) Verdampfen ins Vakuum; (d) Vermischung zweier Gase

13.2 Entropie als Maß für die Unordnung im System

13.2.1 Zunahme der Unordnung beim irreversiblen Prozeß

Wir betrachten noch einmal den Vorgang des Mischens zweier Gase (Abb. 13.2d). Im Zustand 1 sind sämtliche Moleküle der ersten Sorte (Kreise) im Teilvolumen oben, sämtliche Moleküle der zweiten Sorte (Punkte) unten

konzentriert. Beim Öffnen des Schiebers zerstreuen sich die Moleküle über das Gesamtvolumen, das Durcheinander wird immer größer, bis der Zustand 2 (völlige Durchmischung) erreicht ist. Auch in allen anderen Fällen in Abb. 13.2 nimmt die Unordnung im Ganzen zu, wie im folgenden näher überlegt wird (Abschn. 13.2.2–5). Bei irreversiblen Prozessen findet insgesamt eine Zunahme der Unordnung statt. Im Grenzfall reversibler Prozesse nimmt die Unordnung im Ganzen nicht zu. Sie kann in einem Bereich zunehmen und nimmt dafür in einem anderen Bereich ab. Beispielsweise sind in Abb. 13.3 die Moleküle zuerst im Gasraum zerstreut, und sie konzentrieren sich dann in Prozeß a (Kondensation des Gases zur Flüssigkeit) in einem Teilvolumen: Die Unordnung des Systems nimmt ab. Dafür gibt das System Wärme an das Temperaturbad ab (Kondensationswärme). Die Unordnung im Temperaturbad nimmt dadurch zu, wie wir uns im Abschn. 13.2.3 überlegen werden. Die Summe der Unordnung (von System und Umgebung) ändert sich nicht. Umgekehrt nimmt in Prozeß b die Unordnung im System zu. Dafür fließt Wärme vom Temperaturbad ins System (Verdampfungswärme): Die Unordnung im Temperaturbad nimmt ab.

13.2.2 Zunahme der Realisierungsmöglichkeiten bei der Expansion eines Gases

Wir betrachten nochmals die Expansion eines Gases (Abb. 13.6). Im Zustand 1 steht den Molekülen das kleine Volumen V_1 zur Verfügung, im Zustand 2 das große Volumen V_2 ; je größer das Volumen ist, auf das sich die Gasmoleküle verteilen können, um so größer ist die Unordnung im System. Wir haben gesehen, daß der Vorgang nicht durch minimale Änderung der Bedingungen in umgekehrter Richtung geführt werden kann.

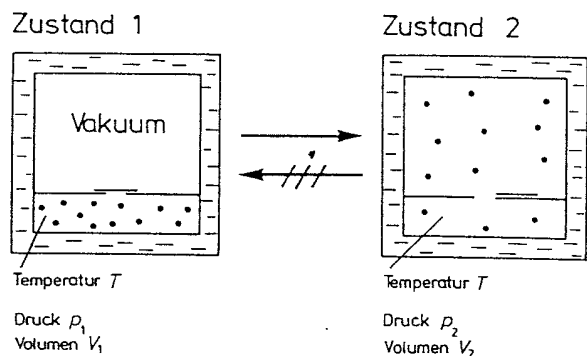


Abb. 13.6. Ausströmen eines idealen Gases ins Vakuum

Allerdings trägt diese Aussage statistischen Charakter: es ist nicht streng unmöglich, daß die Moleküle von selbst vom Zustand 2 in den Zustand 1 übergehen, es ist jedoch außerordentlich unwahrscheinlich. Die Wahrscheinlichkeit W dafür, daß sich zufälligerweise alle Gasmoleküle gleichzeitig im Teilvolumen V_1 befinden, können wir leicht berechnen. Dazu gehen wir davon aus, daß die Gasteilchen völlig unabhängig voneinander sind. Wir betrachten zunächst den einfachen Fall $V_1 = \frac{1}{2} V_2$ und stellen uns vor, daß sich nur 1 Gasteilchen in dem Behälter befindet. In diesem Fall kommt es gleich häufig vor, daß sich das Teilchen im oberen oder im unteren Teil des Behälters aufhält (Abb. 13.7).

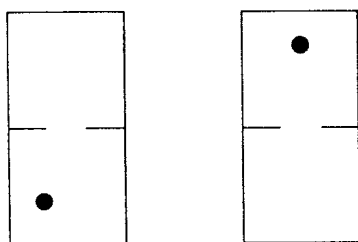


Abb. 13.7. Teilchen, das sich im oberen oder unteren Teilvolumen aufhalten kann

Es gibt also insgesamt $\Omega_2 = 2$ Realisierungsmöglichkeiten für das Teilchen; diese Möglichkeiten sind beide a priori gleich wahrscheinlich. Wir interessieren uns für die Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten Ω_1 , bei denen das Teilchen im unteren Teilvolumen zu finden ist; dieser Fall kommt nur einmal vor, es ist also $\Omega_1 = 1$. Es ist somit die Wahrscheinlichkeit W , das Teilchen im unteren Teilvolumen anzutreffen,

$$W = \frac{\Omega_1}{\Omega_2} = \frac{1}{2}. \quad (13.8a)$$

Betrachten wir 2 Teilchen, dann sind insgesamt 4 a priori gleich wahrscheinliche Realisierungsmöglichkeiten denk-

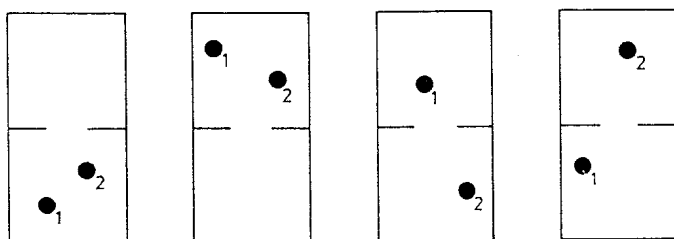


Abb. 13.8. Realisierungsmöglichkeiten für die Verteilung von 2 Teilchen auf 2 gleiche Teilvolumina

bar; nur in einem dieser Fälle sind beide Teilchen im unteren Teilvolumen (Abb. 13.8). Es ist dann also die Wahrscheinlichkeit, beide Teilchen im unteren Teilvolumen anzutreffen,

$$W = \frac{1}{4} = \left(\frac{1}{2}\right)^2. \quad (13.8b)$$

Bei 3 Teilchen gibt es 8 Möglichkeiten; also ist die Wahrscheinlichkeit, alle drei Teilchen im unteren Teilvolumen anzutreffen,

$$W = \frac{1}{8} = \left(\frac{1}{2}\right)^3. \quad (13.8c)$$

Betrachten wir insgesamt N Teilchen, dann erhalten wir

$$W = \frac{\Omega_1}{\Omega_2} = \left(\frac{1}{2}\right)^N. \quad (13.9)$$

In praktisch interessierenden Fällen ist N außerordentlich groß; denken wir uns in dem Behälter 1 mol eines Gases, dann ist N von der Größenordnung 10^{23} . Es ist also

$$W = \left(\frac{1}{2}\right)^{10^{23}} = \frac{1}{2^{10^{23}}} \approx \frac{1}{10^{10^{22}}} = \frac{1}{10^{1000000000000000000000000}} \quad (13.10)$$

Diese Wahrscheinlichkeit ist unvorstellbar klein. Wir wollen diesen Wert mit der Wahrscheinlichkeit W vergleichen, daß alle Menschen auf der Erde ($N \approx 10^{10}$) innerhalb von 1 s zufälligerweise einen Herzschlag erleiden: da die Lebenserwartung eines Menschen etwa 10^2 Jahre $\approx 10^9$ s beträgt und der Tod durch Herzschlag in etwa einem Zehntel der Fälle eintritt, ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein herausgegriffener Mensch in einem bestimmten vorgegebenen Zeitintervall von 1 s einen Herzschlag erleidet, gleich $\frac{1}{10} \cdot 10^{-9} = 10^{-10}$; damit wird

$$W = (10^{-10})^N = (10^{-10})^{10^{10}} = \frac{1}{(10^{10})^{10^{10}}} = \frac{1}{10^{10^{11}}}.$$

Diese Wahrscheinlichkeit ist um einen riesigen Faktor größer als die Wahrscheinlichkeit, daß sich 10^{23} Moleküle zufällig im Volumen $V_1 = \frac{1}{2} V_2$ befinden. Sie ist etwa so groß wie die Wahrscheinlichkeit, alle Moleküle einer Molekülanhäufung mit $N = 10^{12}$ ($\approx 10^{-11}$ g H_2) im Teilvolumen V_1 anzutreffen.

Unser System geht also von selbst von dem Zustand 1 in den Zustand 2 (Abb. 13.6) mit der viel größeren Zahl von Realisierungsmöglichkeiten über. Wenn es einmal diesen Zustand erreicht hat, ist die Wahrscheinlichkeit W , daß es durch zufällige Fluktuation in den Zustand 1 zurückgeht, sehr klein. Es ist also praktisch unmöglich, daß der Vorgang in Abb. 13.6 von selbst umgekehrt wird.

In Aufgabe 13.3 wird gezeigt, daß im allgemeinen Fall (V_1/V_2 beliebig) an Stelle von (13.9) die Beziehung

$$W = \frac{\Omega_1}{\Omega_2} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^N \quad (13.11)$$

erhalten wird. W wird danach um so kleiner, je kleiner V_1/V_2 ist; W nimmt also ab, wenn bei einer irreversiblen Zustandsänderung das Gas immer weiter expandiert wird, seine Unordnung also zunimmt.

13.2.3 Abzählen von Realisierungsmöglichkeiten

In der vorangehenden Überlegung haben wir die Anzahl Ω der Realisierungsmöglichkeiten durch Abzählen der Möglichkeiten gewonnen, die Teilchen bei klassischer Betrachtungsweise auf bestimmte Teilvolumina zu verteilen; da die Art, die Teilvolumina festzulegen, willkürlich und nur daran gebunden ist, daß jede Verteilungsmöglichkeit a priori gleich wahrscheinlich ist, können wir zwar Ω_1/Ω_2 eindeutig festlegen, jedoch nicht Ω_1 oder Ω_2 selbst. Bei der Herleitung des Boltzmannschen e-Satzes haben wir jedoch gesehen, daß bei Berücksichtigung der Quantennatur der Materie die Anzahl Ω der Realisierungsmöglichkeiten durch die Zahl der Quantenzustände gegeben ist, die bei gegebener Temperatur besetzt werden können. Damit ist Ω eindeutig bestimmt, wenn jedem dieser Quantenzustände a priori gleiche Besetzungswahrscheinlichkeit zugeschrieben wird. Wir fragen deshalb jetzt nach der Anzahl Ω von Realisierungsmöglichkeiten für ein System aus N Teilchen, die bei vorgegebener Gesamtenergie eine bestimmte Anzahl von Quantenzuständen annehmen können. Beispielsweise gilt für ein System aus 100 Teilchen, die sich in 3 Quantenzuständen mit den Energien 0, a und $2a$ befinden können und die insgesamt die Gesamtenergie $U = 40a$ besitzen, nach Tabelle 11.3

$$\Omega = 69,0 \cdot 10^{32}. \quad (13.12)$$

Würden sich alle Teilchen in dem untersten Quantenzustand aufhalten (dies wäre am absoluten Nullpunkt der Fall: $T = 0$ und $U = 0$), dann wäre

$$\Omega = 1. \quad (13.13)$$

Mit steigender Temperatur (also steigender Gesamtenergie U) nimmt also Ω zu.

13.2.4 Zunahme der Realisierungsmöglichkeiten beim Temperatenausgleich

Wir wollen als ein einfaches Beispiel den Vorgang des Temperatenausgleichs betrachten, indem wir modellmäßig annehmen, daß den an dem Vorgang beteiligten Molekülen nur 2 Quantenzustände zur Verfügung stehen (Abb. 13.9). In dem kalten Körper besetzen alle Moleküle den untersten Quantenzustand, es ist also nach (11.54) mit $N = 4$ und $N_1 = 4$

$$\Omega_{\text{kalt}} = \frac{4!}{4!} = 1. \quad (13.14)$$

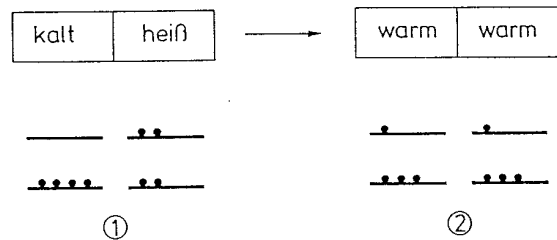


Abb. 13.9. Beschreibung des Temperatenausgleichs in einem Modellsystem, bei dem den Molekülen nur 2 Quantenzustände zur Verfügung stehen

Entsprechend liegt in dem heißen Körper eine Gleichverteilung der Moleküle auf beide Quantenzustände vor, und es ist daher mit $N = 4$, $N_1 = 2$ und $N_2 = 2$

$$\Omega_{\text{heiß}} = \frac{4!}{2!2!} = 6. \quad (13.15)$$

Die erste Anordnung ist: Teilchen 1 und 2 im unteren, Teilchen 3 und 4 im oberen Zustand (1 2 | 3 4); entsprechend sind die 5 übrigen Anordnungen: 1 3 | 2 4; 1 4 | 2 3; 2 3 | 1 4; 2 4 | 1 3; 3 4 | 1 2. Die Anzahl Ω_1 der Realisierungsmöglichkeiten im Zustand 1 (kalt/heiß) ergibt sich

als Produkt von Ω_{kalt} und $\Omega_{\text{heiß}}$ zu

$$\Omega_1 = \Omega_{\text{kalt}} \Omega_{\text{heiß}} = 6. \quad (13.16)$$

Gehen wir davon aus, daß bei dem Temperatúrausgleich nur Wärme vom heißen Körper auf den kalten übertragen wird, also keine Wärme an die Umgebung abgegeben wird, dann muß die Gesamtenergie U bei dem Vorgang konstant bleiben; dies ist dann der Fall, wenn in dem warmen Körper 3 Moleküle den unteren und 1 Molekül den oberen Quantenzustand besetzen. Es ist somit

$$\Omega_{\text{warm}} = \frac{4!}{3!1!} = 4 \quad (13.17)$$

und

$$\Omega_2 = \Omega_{\text{warm}} \Omega_{\text{warm}} = 16. \quad (13.18)$$

Es ist Ω_2 größer als Ω_1 . In unserem Zahlenbeispiel ist die Wahrscheinlichkeit W , das System im Zustand 1 anzu-treffen,

$$W = \frac{\Omega_1}{\Omega_1 + \Omega_2} = \frac{6}{6 + 16} = 0,27 \quad (13.19)$$

noch verhältnismäßig groß. Vergrößern wir die Zahl der Moleküle, dann wird W drastisch verkleinert. Beispielsweise gilt für $N = 40$

$$\begin{aligned} \Omega_1 &= \frac{40!}{20!20!} = 1,38 \cdot 10^{11}, \\ \Omega_2 &= \left(\frac{40!}{30!10!} \right)^2 = 7,25 \cdot 10^{17}, \end{aligned} \quad (13.20)$$

so daß wir

$$W = \frac{\Omega_1}{\Omega_1 + \Omega_2} = 1,9 \cdot 10^{-7} \quad (13.21)$$

erhalten. Erhöhen wir N auf 10^{23} , dann wird $W \approx 10^{-(10^{21})}$; wir erhalten also einen ähnlich kleinen Wert wie im oben betrachteten Beispiel des Ausströmens eines Gases ins Vakuum.