

# Mikroskopische Deutung der Entropie

PETER C. HÄGELE

## 1 Entropie und Wahrscheinlichkeit

Die Entropie in einem (wärme)abgeschlossenen System nimmt zu, wenn ein unwahrscheinlicherer ( $w_1$ ) Zustand in einen wahrscheinlicheren ( $w_2$ ) übergeht. Es gilt nach BOLTZMANN (o.B.):

$$S_2 - S_1 \equiv \Delta S = k_B \ln \frac{w_2}{w_1}$$

**Beispiel 1:** Ein Gas dehne sich vom Teilvolumen  $V_1$  auf das größere Volumen  $V_2$  aus. Nimmt man die Trennwand weg, so ist das Gas plötzlich in einem extrem unwahrscheinlichen Zustand bzgl. seiner räumlichen Verteilung.

Für  $\nu = 1$  mol Gas gilt unter der Annahme, dass für alle Moleküle die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Volumen überall gleich ist:

Wahrscheinlichkeit, alle  $N_A$  Moleküle im Gesamtvolumen  $V_2$  zu finden:  $w_2 = 1$

Wahrscheinlichkeit, alle  $N_A$  Moleküle im Teilvolumen  $V_1$  zu finden:  $w_1 = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{N_A} \ll 1$

$$\Rightarrow \frac{w_2}{w_1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{N_A} \Rightarrow \Delta S = k_B N_A \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (\text{bekannt!})$$

**Beispiel 2:** Mischung zweier unterschiedlicher Gase (Rechnung analog).

**Ein (wärme)abgeschlossenes System neigt dazu, in einen Zustand höherer Wahrscheinlichkeit (und damit höherer Entropie) überzugehen.**

Die Entropiezunahme muss nicht streng monoton vor sich gehen, kleine Schwankungen sind möglich. Der Satz von der Entropiezunahme (Spezialfall des 2. Hauptsatzes) gilt nur im statistischen Mittel.

## 2 Mikrozustand, Makrozustand, Komplexionenzahl

Aus  $S_2 - S_1 \equiv \Delta S = k_B \ln \frac{w_2}{w_1}$  folgt keine eindeutigen Formel für den Absolutwert der Entropie.

BOLTZMANNsche Betrachtungsweise: **Makro**beschreibung (Angabe von Zustandvariablen) und **Mikro**beschreibung (Berücksichtigung von Lage und ggf. Impuls aller Teilchen). Man spricht (etwas unklarer) von Makro- und Mikrozuständen.



Mikrozustände: die vielen möglichen Verteilungen der Moleküle auf die Zellen.  
 Wieviele Möglichkeiten gibt es,  $N_A$  Moleküle auf  $N_1$  bzw.  $N_2$  Zellen zu verteilen?

$$K_1 = \frac{N_1!}{N_A!(N_1 - N_A)!}$$

bzw.

$$K_2 = \frac{N_2!}{N_A!(N_2 - N_A)!}$$

(Permutation aller Zellen (mit Molekül besetzt oder nicht) dividiert durch die Permutation voller Zellen unter sich und die Permutation leerer Zellen unter sich (gibt jeweils keine neuen Zustände).)

Die Entropiezunahme ergibt sich als

$$\Delta S = k_B \ln \frac{K_2}{K_1} = k_B \ln \frac{N_2!(N_1 - N_A)!}{N_1!(N_2 - N_A)!}$$

Mit der STIRLINGSchen Näherung  $\ln(x!) \approx x \ln x$  ( $x \gg 1$ ) ergibt sich

$$\Delta S = k_B N_A \ln \frac{N_2}{N_1} = k_B N_A \ln \frac{V_2}{V_1}$$

(bekannt!)

**Beispiel 3:** Polymerkette aus einzelnen Kettengliedern (Monomeren) in Lösung

Makrozustände: End-End-Abstand der Kette

Mikrozustände: Lage der einzelnen Kettenglieder (Konformationen)

Im Allgemeinen ist ein Mikrozustand durch die Angabe von Ort und Impuls („Phasenraum“) jedes Teilchens bzw. den Quantenzustand  $E_i$  gegeben.

Falls die Mikrozustände nicht gleichwahrscheinlich sind, z.B. nach BOLTZMANN verteilt, so gilt (o.B.)

$$S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i = -k_B \langle \ln p_i \rangle$$

Falls alle  $p_i = \frac{1}{K}$  ergibt sich daraus wieder  $S = k_B \ln K$ .

Version: 29.07.2005