

2.4 Statistische Definitionen der Entropie

Das Verhalten der Zahl zugänglicher Mikrozustände Ω , die bei adiabatisch-reversiblen Vorgängen gleichbleibt und bei irreversiblen Vorgängen zunimmt, erinnert bereits an die Entropie. Allerdings ist die Entropie extensiv, d.h. additiv bei Zusammenfügung von Teilsystemen, während Ω multiplikativ ist,

Dies schließt die Verknüpfung durch einen Logarithmus vor; wir vermuten zunächst:

$$S = k_B \ln \Omega, \quad (3.58)$$

wobei k_B für die richtige Dimension $\frac{\text{Energie}}{\text{Temperatur}}$ sorgt. Beide in (3.48) stehende Vermutungen, dass $S \sim k_B$ und dass $S \sim \ln \Omega$ ist, sollen nun getestet und verifiziert werden.

Gl. (3.58) macht bereits klar, dass Entropie weniger als Maß für Unordnung als vielmehr als Maß für Realisierungsmöglichkeiten ("Gestaltenfülle") betrachtet werden sollte.

Mit (3.45 & 3.47) erhalten wir bereits

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} \quad \left(\frac{1}{k_B T} = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial U} \right) \quad (3.59)$$

Diese Beziehung ist in der Tat mit den phänomenologischen Relationen für das ideale Gas, $S(T) = n c_v^{\text{mol}} \ln \frac{T}{T_0}$, $dU = n c_v^{\text{mol}} dT$, verträglich und bestätigt somit die Wahl von k_B als Proportionalitätsfaktor in (3.58).

Ebenfalls unsere Beobachtungen zum Zusammenhang zwischen Irreversibilität / Reversibilität und der Zunahme / Erhaltung der Zahl der zugänglichen Mikrozustände bedeutet für (3.58):

$$\Delta S \geq 0 \quad (3.60)$$

im Einklang mit dem 2. Hauptsatz.

Betrachten wir nun ein System, das mit seiner Umgebung keine Arbeit austauscht $\delta W = 0$. Bei einer Zustandsänderung gilt also $dU = \delta Q$ und mit (3.58):

$$dS = \frac{\partial S}{\partial U} dU = \frac{\delta Q}{T} \quad (3.61)$$

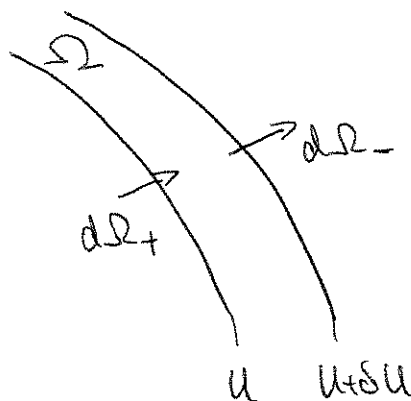
Dies stimmt mit dem Zusammenhang zwischen der phänomenologisch definierten Entropie, der Wärme und der Temperatur bei reversiblen Zustandsänderungen überein.

Wir wollen nun nachprüfen, ob der Zusammenhang auch allgemein bestehen bleibt, wenn ein System auch Arbeit austauscht. Mikroskopisch bedeutet letzteres, dass ein Parameter der Hamiltonfunktion verändert wird:

$$\delta W = X da, \quad X = - \frac{1}{\Omega} \int d\Gamma \frac{\partial H(q,p)}{\partial a} \Big|_{H=U} \quad (3.62)$$

mit der verallgemeinerten Kraft X bei gegebenem innerer Energie U , d.h. $X = X(U)$.

Wir betrachten nun die Änderung von Ω unter Variation von a , d.h. zunächst beschränken wir uns nur auf den Austausch von Arbeit $dU = -\delta W$. Ändern wir a , werden einige Zustände aus der Energieschale zwischen U und $U + \delta U$ austreten, andere eintreten.



Die Anzahl der Zustände pro Energieeinheit ist $\frac{\Omega}{\delta u}$, 82

Die am inneren Rand der Energieschale eintretende Zahl der Zustände ist folglich

$$\begin{aligned} d\Omega_+(u) &= + \left(\frac{\Omega}{\delta u} \right) du = - \left(\frac{\Omega}{\delta u} \right) X(u) da \\ &= - \frac{(\Omega X)(u)}{\delta u} da \end{aligned} \quad (3.63)$$

Die am äußeren Rand austretenden Zustände sind

$$\begin{aligned} d\Omega_-(u) &= - \left(\frac{\Omega(u+\delta u)}{\delta u} \right) X(u+\delta u) da \\ &= - \frac{(\Omega X)(u+\delta u)}{\delta u} da \end{aligned} \quad (3.64)$$

(NB: Je nach Vorzeichen der Kraft X wechseln die Begriffe "eintretend" und "austretend" ihre Bedeutung)

Die im gesamten sich ändernde Zahl der Zustände ist

$$\begin{aligned} d\Omega(u) &= d\Omega_+ - d\Omega_- \\ &= \frac{[(\Omega X)(u+\delta u) - (\Omega X)(u)]}{\delta u} da \\ &\stackrel{\delta u \rightarrow 0}{=} \frac{\partial (\Omega X)(u)}{\partial u} da \end{aligned} \quad (3.65)$$

Es folgt für die Änderung von Ω mit a :

$$\frac{\partial \Omega}{\partial a} = \frac{\partial (\Omega X)}{\partial U} = X \frac{\partial \Omega}{\partial U} + \Omega \frac{\partial X}{\partial U} \quad (3.66)$$

Für Systeme mit sehr vielen Freiheitsgraden ist

$\Omega \sim U^{\frac{F}{2}}$, d.h. der erste Term in (3.66) ist i.d.R. um einen Faktor $\frac{F}{2}$ größer als der zweite.

In sehr guter Näherung (exakt im thermodynamischen Limes) gilt:

$$\frac{\partial \Omega}{\partial a} = X \frac{\partial \Omega}{\partial U} \quad (3.67)$$

Die Änderung des Phasenraumvolumens mit a ist also proportional zu der mit der Energie; die verallgemeinerte Kraft ist der Proportionalitätsfaktor.

$$\Rightarrow \frac{1}{\Omega} \frac{\partial \Omega}{\partial a} = X \frac{1}{\Omega} \frac{\partial \Omega}{\partial U}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \ln \Omega}{\partial a} = X \frac{\partial \ln \Omega}{\partial U} \stackrel{(3.45)}{=} \beta X \quad (3.68)$$

mit der inversen Temperatur β .

Nun wollen wir allgemeine Änderungen (sowohl Arbeits- als auch Wärmeaustausch, bzw. mikroskopisch unabhängige Änderungen von a und U) zulassen. Es gilt:

$$d \ln \Omega = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial U} dU + \frac{\partial \ln \Omega}{\partial a} da \quad (3.69)$$

Unter der Voraussetzung, dass alle Ableitungen existieren, folgt

$$d \ln \Omega = \beta dU + \beta X da = \frac{1}{k_B T} (dU + X da)$$

bzw. nach Multiplikation mit $k_B T$:

$$T dS = dU + \delta W = \delta Q \quad (3.70)$$

Der Zusammenhang zwischen Entropieänderung und ausgetauschter Wärme bleibt also auch in der mikroskopischen Betrachtung bestehen, wenn Arbeit ausgetauscht wird.

Die obige Existenzforderung an die Ableitungen ist gleichbedeutend mit der Forderung, dass der Arbeitsaustausch quasistatisch verlaufen soll.

Wir fassen zusammen:

$$\text{Mit } S = k_B \ln \Omega$$

erweist sich die Entropie als ein (logarithmisches) Maß für die Anzahl der Mikrozustände, die einem abgeschlossenen System bei gegebener Energie und festen makroskopischen Zustandsgrößen zugänglich sind. Durch den Logarithmus wird die Entropie additiv (extensiv) und konkav.

Entsprechend erhält der zweite Hauptsatz eine statistische Deutung:

Physikalische Systeme entwickeln sich spontan so, dass das ihnen zugängliche Phasenraumvolumen nicht abnimmt.

Während in der Quantenmechanik eine natürliche (eindeutige) Wahl für die Größe der Phasenraumzellen mit $h_0 = h$ existiert, bleibt in der klassischen Betrachtung h_0 eine willkürliche Wahl. Damit hängt auch Ω direkt von der Wahl von h_0 ab. Es gilt

$$\begin{aligned}\Omega_{h_0} &= \frac{1}{h_0^{\mathcal{F}}} \int \prod_{i=1}^{\mathcal{F}} dq_i dp_i \delta[U-H] = \left(\frac{h_0'}{h_0}\right)^{\mathcal{F}} \frac{1}{h_0'} \int \prod_i dq_i dp_i \delta[U-H] \\ &= \left(\frac{h_0'}{h_0}\right)^{\mathcal{F}} \Omega_{h_0'}\end{aligned}\quad (3.71)$$

Entsprechend ist die Entropie in der klassischen Betrachtung nur bis auf eine endliche Konstante bestimmt:

$$\begin{aligned}S_{h_0} &= k_B \ln \Omega_{h_0} = k_B \ln \Omega_{h_0'} + k_B \mathcal{F} \ln \frac{h_0'}{h_0} \\ &= S_{h_0'} + \underbrace{k_B \mathcal{F} \ln \frac{h_0'}{h_0}}_{\text{const.}}\end{aligned}\quad (3.72)$$

Da in der phänomenologischen Thermodynamik nur Entropieunterschiede eine Rolle spielen, ist diese Mehrdeutigkeit in der Regel ohne Bedeutung.

Allerdings ist es auch in der klassischen Betrachtung plausibel, dass mit abnehmender innerer Energie und Temperatur nur ein (oder wenige) Zustände zugänglich bleiben, so dass $\ln \Omega \rightarrow 0$ streben sollte. Dies schlägt vor, die willkürliche Konstante in (3.72) so zu wählen, dass

$$\left\| \quad S \rightarrow 0 \quad \text{für} \quad T \rightarrow 0. \quad \right\| \quad (3.73)$$

Da dies in der klassischen Betrachtung einer (axiomatischen) Festlegung des Nullpunktes der Entropie entspricht, wird (3.73) auch 3. Hauptsatz oder Nernst'sches Theorem genannt.

Im Rahmen einer quantenmechanischen Betrachtung ist (3.73) aber eine einfache Konsequenz der Eindeutigkeit von $h_0 = h$ (und ggf. der Eindeutigkeit des Grundzustands.)