

## ENTROPIE (THERMODYNAMIK)

Die Entropie ist eine thermodynamische Zustandsgröße. Sie beschreibt eine irreversible Energieentwertung. Begründet wird diese mit dem statistischen Charakter, einer in der klassischen Wärmelehre empirisch eingeführten physikalischen Größe.

Ein kleines Missgeschick und schon ist der Kaffee auf der Hose. Von alleine kehrt er nicht in seine Tasse zurück, genau so wenig wie eine kaputte Tasse sich von selbst wieder zusammenstellen würde. Diese „Selbstverständlichkeit“ zu hinterfragen, macht sie erst verständlich. Statt sich mit Scherben und Flecken auseinanderzusetzen, ist es einfacher, das Verhalten von Gasen (wegen ihrer hohen Beweglichkeit) zu untersuchen. Luft hat unter Normalbedingungen mehr als  $10^{19}$  Teilchen pro  $\text{cm}^3$ . Diese können nicht einzeln beschrieben werden, es bedarf statistischer Methoden. In der statistischen Physik beschreiben alle unterscheidbaren Größen von Einzelteilchen (wie Ort und Impuls) den Mikrozustand, Größen welche homogen auftreten (wie innere Energie, Volumen, Druck und Temperatur) den Makrozustand eines thermodynamischen Systems.

$n$	Makrozustände	Mikrozustände	$w_n = \frac{N!}{(N-n)!n!}$	$p_n = \frac{w_n}{2^N}$
0		1234	1	$\frac{1}{16}$
1		1234 1243 1342 2341	4	$\frac{4}{16}$
2		1234 1324 2314 1423 2413 3412	6	$\frac{6}{16}$
3		1234 2134 3124 4123	4	$\frac{4}{16}$
4		1234	1	$\frac{1}{16}$
		$\Sigma$	16	$\frac{16}{16}$

Abb. 1

Abb. 1 stellt zwei isolierte Behälter dar, mit einer Trennwand dazwischen. Einer ist mit einem idealen (wechselwirkungsfreiem) Gas gefüllt, der andere befindet sich unter Vakuum. Wird die Trennwand entfernt, steht dem Gas ein größerer Raum zur Verfügung. Unvermittelt breitet es sich über beide Behälter aus. Flüssigkeiten und Gase haben immer das Bestreben sich von selbst auszubreiten. Eine selbständige Rückkehr in den Anfangszustand ist sehr unwahrscheinlich (siehe Erläuterungen zur Abb. 1). Gegen den Energieerhaltungssatz wäre es kein Verstoß.

Durch freie Expansion wird die innere Energie eines Gases auf einen größeren Raum verteilt. Bekanntlich stellen brennbare Gase keine Gefahr mehr dar, wenn sie sich genügend ausgebreitet haben. Ihre Energie geht dabei nicht verloren, sie wird nur gestreckt, sie wird

dadurch entwertet. Für die Verwertbarkeit von Energie hatte Rudolf Clausius (1822-1888) den Begriff der Entropie eingeführt. Ludwig Boltzmann (1844-1906) erkannte da einen Zusammenhang zur Wahrscheinlichkeitsrechnung und formulierte ihr statistisches Äquivalent als:

$$S = k_B \ln W. \tag{1}$$

$S$  – Entropie; Zustandsgröße; Einheit  $\frac{J}{K}$  (Joule pro Kelvin);

$W$  – Zahl der Realisierungsmöglichkeiten eines Makrozustandes (siehe Erläuterungen zur Abb. 1);

$k_B$  – Boltzmann-Konstante, ist ein Proportionalitätsfaktor zwischen der Zahl der Mikrozustände  $W$  und dem Makrozustand  $S$ . Die Konstante verleiht der dimensionslosen Zahl  $W$  die Einheit von  $S$ ;  $1,3806488 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$ .

$\ln$  – der natürliche Logarithmus.

Erläuterungen zur Abb. 1. Sind die Behälter gleich groß, so steht ohne Trennwand das doppelte des Anfangsvolumens dem Gas zur Verfügung,  $\frac{V_1}{V_2} = \frac{V_1}{2V_1} = \frac{1}{2}$ . Ein unabhängiges Teilchen hat also eine 50%ige Wahrscheinlichkeit,  $p = \frac{1}{2}$ , sich in einem der beiden Behälter aufzuhalten. Die Wahrscheinlichkeit, dass alle vier Teilchen sich in einem der beiden befinden, ist  $p = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} = \frac{1}{2^4} = \frac{1}{16}$ .

Mit 1 bis 4 durchnummeriert, ist ihre Unterscheidbarkeit kenntlich gemacht. Für die Bestimmung eines Mikrozustands reicht es dann zu wissen, welche Nummer sich in welcher Hälfte befindet. Für den Makrozustand reicht es, die Anzahl je Hälfte zu kennen. Innerhalb eines Makrozustandes können die Teilchen beliebig vertauscht (permutiert) werden. In der eigenen Hälften sind es unterscheidbare Teilchen gleicher Wahrscheinlichkeit, zwischen den Hälften sind es unterscheidbare Mikrozustände gleicher Wahrscheinlichkeit. Ein Makrozustand kann deswegen neu geordnet werden, ohne seine Eigenschaften zu verändern. Für Teilchen die jeweils zwei Zustände einnehmen können, hier links und rechts, berechnet sich die Zahl unterscheidbarer Mikrozustände mit

$$W_n = \frac{N!}{(N-n)! n!}$$

$W_n$  – Zahl der Realisierungsmöglichkeiten eines Makrozustandes;

$N$  – Gesamtzahl der Teilchen;

$n$  – Anzahl der Teilchen in der rechten Hälfte;

$N-n$  – Anzahl der Teilchen in der linken Hälfte;

! – Fakultät. Beispiele:  $4! = 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1 = 24$ ;  $2! = 2 \cdot 1 = 2$ ;  $1! = 1$ ;  $0! = 1$ .

Die Wahrscheinlichkeit, dass  $N$  Teilchen in einen bestimmten Zustand  $p_n$  anzutreffen sind, ist dann

$$p_n = \frac{W_n}{2^N}$$

Fluktuationen zwischen benachbarten Zuständen können selbst im Gleichgewichtszustand auftreten (bei einer ungeraden Anzahl von Teilchen leicht nachvollziehbar), aber die Wahrscheinlichkeiten konzentrieren sich in der Mitte bei  $\frac{N}{2}$ .

Unterschiedliche Gase würden sich beim Entfernen der Trennwand vermischen. Die Wahrscheinlichkeit zweier unabhängiger Systeme in einem gemeinsamen Makrozustand anzutreffen, ist  $W = W_1 \times W_2$ . Daraus folgt, dass die Entropie eine extensive (additive) Zustandsgröße ist.

$$k_B \ln W = k_B \ln W_1 + k_B \ln W_2 \Rightarrow S = S_1 + S_2$$

Mischungen haben immer eine höhere Entropie als ihre Komponenten. Mikrozustände identischer Gase sind ununterscheidbar. Ihre Vermischung führt zu keiner Entropiezunahme.

Je mehr Mikrozustände einen Makrozustand beschreiben können, desto höher fällt seine Entropie aus. Welcher der möglichen Mikrozustände eingetreten ist, ist nicht zu identifizieren. In Abb. 1 ist dieser Informationsverlust daran zu erkennen, dass die Kennzeichnung der unterscheidbaren Teilchen, bei mehr als einer Realisierungsmöglichkeit, weggefallen ist. Im angestrebten Gleichgewicht ist mit  $\frac{4!}{2! 2!} = 6$  Realisierungsmöglichkeiten die maximale Entropie des Beispiels erreicht. Der Nenner offenbart noch Reserven. Wenn jedes Volumenelement mit höchstens einem Teilchen belegt wäre, würde das zur maximalen Entwertung des Gases führen. In unserem Fall reichen vier Volumenelemente für  $\frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots N_n!} = \frac{4!}{1! 1! 1! 1!} = 24$  Realisierungsmöglichkeiten aus. Mehr geht nicht. Die im System enthaltene Energie kann nicht mehr genutzt werden. Die Entropie begrenzt die Nutzbarkeit von Energie.

Wenn schon 100 Teilchen eine Rückkehrwahrscheinlichkeit von nur noch  $p_0 \approx \frac{1}{2^{100}} = 7,88 \cdot 10^{-31}$  haben, dann sieht es für den Kaffee schlecht aus. Alleine sein Wassergehalt beträgt  $3,35 \cdot 10^{22}$  Moleküle pro  $1ml$ .

Der einfachste Weg der Kaffeezubereitung ist, Kaffee mit heißem Wasser aufzugießen. Niemand würde damit warten, bis das Wasser auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wohlwissend, dass Energie nicht verloren gehen kann. Der Energieerhaltungssatz macht über ihre Verwertbarkeit keine Aussage. Das hat Clausius dazu bewogen, die Entropie als ergänzende Größe zur Energie, über die nachstehende Formel, einzuführen

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} \quad (2)$$

$Q$  – Wärme, Prozessgröße. Einheit:  $J$ (Joule). Wärme ist thermisch übertragene Energie, eine wegabhängige Größe, sie beschreibt nicht den Zustand eines Systems.

$T$  – Temperatur, intensive(nicht additive) Zustandsgröße. Einheit:  $K$  (Kelvin).  $0 K = -273,15\text{ }^\circ C$  (Grad Celsius).

$\Delta$  – statt der Differentiale  $dS \rightarrow \Delta S = S_2 - S_1$  (Zustandsgröße) und  $\delta Q \rightarrow \Delta Q = Q_{12}$  (Prozessgröße).  $Q_{12}$  ist jene Wärmemenge welche bei einer Zustandsänderung von 1 nach 2 zu- oder abgeführt wird.

Zum Unterschied von Boltzmann beschreibt Clausius nicht den Zustand, sondern dessen Änderung. Das Schöne an  $\Delta S$  ist, dass Anfangs- und Endwerte ( $S_1$  und  $S_2$ ) nicht bekannt sein müssen.

Um Missverständnisse zu vermeiden, die freie Expansion ist ebenfalls eine Zustandsänderung, wo aber Anfangs- und Endzustand bekannt sind,  $\Delta S = S_2 - S_1 = Nk_B \ln V_2 - Nk_B \ln V_1 = Nk_B \ln \frac{V_2}{V_1}$ . Das trifft für (2) nicht zu, da gibt es nur ein  $\delta Q$  im Sinne von  $Q_{12}$ . Der Unterschied ist, dass das Volumen eine Zustandsgröße, die Wärme hingegen eine Prozessgröße ist.

Die Formel von Clausius geht von einer isothermen Zustandsänderung aus,  $T = \text{konstant}$ . Es ist dann unerheblich, ob wir die Temperatur  $T$  der abgegebenen Wärmemenge  $\Delta Q$  oder die Temperatur  $T$  der aufgenommenen Wärmemenge  $\Delta Q$  betrachten, denn diese sind praktisch gleich<sup>1</sup>. Es ist somit ein umkehrbarer, idealer Prozess. Anfangs- und Endzustand sind immer gleich,  $\Delta S = 0$ . Formel (2) gilt nur für ideale Prozesse. Für reale Prozesse kann eine Wärmeübertragung nur annähernd isotherm ablaufen, wenn sie eine vernachlässigbare Temperaturänderung an ihren Quellen hervorruft. Es seien also zwei sehr große Wärmequellen/Körper gegeben, zwischen welchen eine winzige Wärmemenge  $\Delta Q$  adiabatisch (ohne Wärmeaustausch mit der Umgebung) übertragen wird. Für die Wärmemenge  $\Delta Q$  verringert sich die Entropie der Wärmequelle um  $\Delta S_w = -\frac{\Delta Q}{T_w}$ , die der Kältequelle vergrößert sich um  $\Delta S_k = +\frac{\Delta Q}{T_k}$ . Da  $T_w > T_k$  angenommen wird, wird für die gleiche Wärmemenge der Wärmequelle weniger Entropie entnommen, als der Kältequelle zugeführt wird. Als extensive Größe ist die Entropie des Gesamtsystems gleich der Summe seiner Teilsysteme  $\Delta S = -\frac{\Delta Q}{T_w} + \frac{\Delta Q}{T_k}$ . An der Wärmequelle nimmt die Entropie zwar ab, aber systemübergreifend nimmt sie immer zu,  $\Delta S > 0$ .

In einem isolierten System<sup>2</sup> kann die Entropie nicht abnehmen.  
(Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik. Entropiesatz.)

$$\Delta S \geq 0 \quad (3)$$

Entropie wird erzeugt oder bleibt unverändert, und das mit der größtmöglichen Wahrscheinlichkeit. Im Prinzip widerspricht die „Wahrscheinlichkeit“ dem Entropiesatz. Fluktuationen können ein  $\Delta S < 0$  bewirken, dass sie aber so stark ausfallen, dass z. B. ein wohltemperierter Kaffee mit Milch wieder in seine Bestandteile - heißem Kaffee und kalter Milch - entmischt wird, ist zwar prinzipiell möglich, konnte aber noch nie beobachtet werden. Fluktuationen ja, aber alles in allem kann die Entropie nicht vernichtet werden. Als Konsequenz ist ein Wärmeaustausch immer nur von warm nach kalt selbstablaufend. Selbstablaufende (reale) Prozesse sind irreversibel. Eine höhere Entropie entspricht immer einem späteren Zeitpunkt. Die Entropie gibt eine Zeitrichtung vor. Thermodynamische Systeme streben immer eine maximale Entropie an. Ist sie erreicht, kommen reale Prozesse zum Stillstand (auch bekannt als „Wärmetod“).

Die einzige Möglichkeit sich der Entropie (scheinbar) zu entledigen ist, sie zu exportieren. Ein Grund warum periodisch ablaufende Wärme-Kraft-Maschinen (z. B. Verbrennungsmotoren) immer eine zweite Quelle niedrigerer Temperatur benötigen, z.B. die Außenluft. Damit wäre der Einstieg in die wesentlich schwieriger zu beschreibenden offenen Systemen<sup>3</sup> gemacht. Der Entropieexport soll nicht darüber hinwegtäuschen, dass er

<sup>1</sup> Vgl. R. Clausius *The Mechanical Theory of Heat*, Seite 106, London: MACMILLAN AND CO 1879

<sup>2</sup> Isoliertes (abgeschlossenes) System - weder Materie noch Energie kann mit seiner Umgebung ausgetauscht werden.

<sup>3</sup> Offenes System - sowohl Materie als auch Energie kann mit seiner Umgebung ausgetauscht werden.

zu Lasten seiner Umgebung geht. In Summe wird nach wie vor Entropie generiert. Die mit dem Entropieexport abgeführte Wärme, geht auf Kosten des Wirkungsgrades. Mit seinem nach ihm benannten Prozess hat Carnot<sup>4</sup> gezeigt, dass der thermische Wirkungsgrad selbst für ideale Wärmekraftmaschinen immer kleiner als 100% ist. Die zugeführte Wärmemenge kann nicht vollständig in Arbeit umgewandelt werden.

Arbeit wird in der Mechanik als  $Kraft \times Weg$  definiert. Wärme kommt darin nicht vor. Arbeit ist frei von Entropie. Arbeit kann immer vollständig in Wärme umgewandelt werden.

Wenn dem Kaffee nichts widerfährt, so strebt er ein thermodynamisches Gleichgewicht mit seiner Umgebung an. Er kühlt bis auf deren Temperatur ab. Andere offene Systeme hingegen, wie Erde und Mensch, halten eine gewisse Nichtgleichgewichtsstabilität aufrecht. Wie vorhin schon beschrieben, ist der Entropieexport kein Nullsummenspiel. Systemübergreifend steigt die Entropie an.

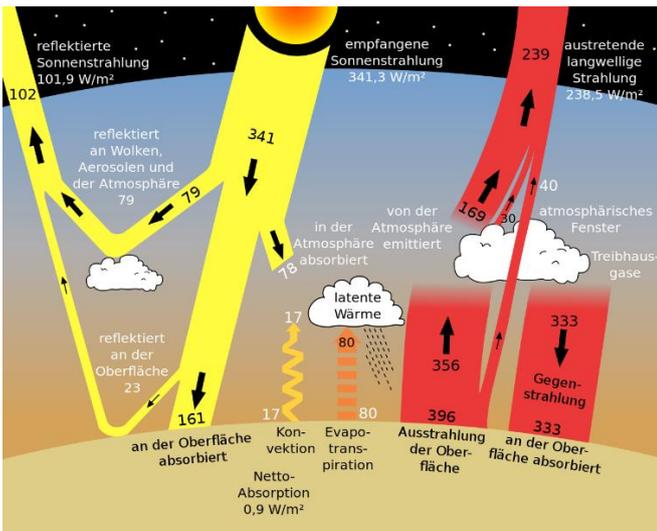


Abb. 2

Von natürlichen Klimaschwankungen abgesehen, bewirkt die Sonneneinstrahlung keine globale Erwärmung. Die Oberflächentemperatur der Sonne ist um Faktor 20 höher als die der Erde. Eine Wärmemenge  $\Delta Q$  wird von der Sonne mit einer Entropie von  $\Delta S_{\text{Sonne}} = -\frac{\Delta Q}{6000}$  abgestrahlt und von der Erde mit der zwanzigfachen Entropie aufgenommen,  $\Delta S_{\text{Erde}} = +\frac{\Delta Q}{300}$ . Um ihre Oberflächentemperatur von  $\sim 300\text{K}$  halten zu können, muss die Erde diese Entropie im gleichen Umfang ( $-\frac{\Delta Q}{300}$ ) wieder abstrahlen. Die eingestrahelte Wärmemenge  $\Delta Q = 341\text{J}$  wird als  $\Delta Q = 102\text{J} + 239\text{J} = 341\text{J}$  wieder abgestrahlt, siehe Abb. 2<sup>5</sup>. Die Sonnenwärme  $\Delta Q$  wird nicht mengenmäßig „verbraucht“ (Energieerhaltung), sondern nur qualitativ (Entwertung). Das ist es, was die Entropie ausmacht.

Anmerkung:  $1\text{Watt} = 1\text{J/s}$  (Leistung ist umgesetzte Energie pro Sekunde).

Die mit der Nahrung aufgenommene Energie, geben wir hauptsächlich als Wärme an unsere Umgebung wieder ab. Angenommen unser Grundumsatz, das ist die Energiemenge die wir bei völliger Ruhe pro Tag benötigen, liegt bei  $6.500.000 \text{ J}$ . Um eine Körpertemperatur von  $\sim 37^\circ\text{C}$  aufrecht halten zu können, müssen wir eine Entropie von  $\frac{6.500.000}{273,15+37} = 20.957 \frac{\text{J}}{\text{K}}$  exportieren. Krankheiten können unseren Grundumsatz anheben. Steigt der Entropieexport nicht gleichermaßen an, wird der Nichtgleichgewichtszustand gestört. Fieber ist die Folge.

Die Ausdehnung und Festigkeit unserer „normalen“ Materie (1. Gruppe der Elementarteilchen im Standardmodell) haben wir den Fermionen zu verdanken. Diese haben einen seltsam anmutenden Eigendrehimpuls, Spin genannt, mit einer halbzahligen Quantelung, einem Spin  $\frac{1}{2}$ . Das bedeutet, dass der Ausgangszustand erst nach zwei Umdrehungen wieder erreicht werden kann. Es ist wie mit dem Stundenzeiger einer Uhr, eine Umdrehung entspricht einem  $\frac{1}{2}$  Tag, zwei Umdrehungen einem ganzen Tag. Der Spin kann zwei Drehrichtungen einnehmen, nach links (+) oder nach rechts (-). Das sind zwei Realisierungsmöglichkeit bei gleicher Wahrscheinlichkeit,  $W = 2$ . Selbst das einfachste chemische Element, das molekulare Wasserstoffmolekül  $\text{H}_2$ , hat gemäß der Formel von Boltzmann (1), selbst in seinem Grundzustand<sup>6</sup>, immer eine Entropie größer als null.

<sup>4</sup> Nicolas Léonard Sadi Carnot (1796 -1832). französischer Physiker und Ingenieur.

<sup>5</sup> Von NASA, translated by IqRS, redrawn by Christoph S. - Trenberth, Fasullo and Kiehl (2009): Earth's global energy budget. In: Bulletin of the American Meteorological Society, preprint Kiehl and Trenberth 2009, based on Kiehl and Trenberth 1997, Gemeinfrei, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=5896758>

<sup>6</sup> Auf Quantenebene ist das der Zustand eines Systems mit der geringstmöglichen Energie. Da steckt noch einiges davon drin. Da es kein Niveau niedriger Energie mehr gibt, kann ihm diese nicht entnommen werden.

Die Entropie kann niemals null werden. In der Nähe des absoluten Nullpunkts kommt die thermische Bewegung (der Atome und Moleküle) fast zum Stillstand. Am absoluten Nullpunkt wäre die Entropie immer noch nicht null, sie würde einzig und allein vom Spin der Fermionen abhängen. Damit wäre sie systemunabhängig und würde für die Beschaffenheit dessen keine Rolle mehr spielen. Selbst wenn er nicht erreichbar ist, so würde am absoluten Nullpunkt für alle Stoffe eine zumindest einheitliche (ebenfalls nicht erreichbare) Entropie von  $S = 0$  vereinbart. Das nur zur richtigen Interpretation in weitestführender Literatur.

Fazit. Die Entropie ist ein Maß für die Energieverteilung im Raum<sup>7</sup>, ein Maß für die Verwertbarkeit von Energie. Die Irreversibilität der beschriebenen Vorgänge lässt oft verkennen, dass es ohne einem Entropieanstieg  $\Delta S > 0$  keine Entwicklung, kein Leben gäbe.

---

<sup>7</sup> In welchem physikalische Gesetze ihre Gültigkeit haben.