

---

# Entropie in der statistischen Thermodynamik – Glossar

---

Dr. habil. Till Biskup\*

Februar 2024

*Hinweis: Der Autor übernimmt keine Garantie für die formale Korrektheit der nachfolgend genannten Begriffe und Definitionen. Verweise untereinander sind durch ↑ gekennzeichnet.*

abgeschlossenes System : in der Thermodynamik ein System, das mit der Umgebung weder Materie noch Energie austauscht. Vgl. ↑geschlossenes System, ↑offenes System

Besetzungszahl :  $N_i$ , auch: Population, bezogen auf einen Zustand  $i$  mit der Energie  $\varepsilon_i$  die mittlere Zahl von Molekülen, die in diesem Zustand vorliegen

Boltzmannverteilung : gibt die Besetzungszahlen  $N_i$  unter den Randbedingungen der konstanten Gesamtenergie  $E$  und konstanten Teilchenzahl  $N$  für die wahrscheinlichste ↑Konfiguration (mit dem größten ↑Gewicht) an:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{\exp(-\beta\varepsilon_i)}{\sum_j \exp(-\beta\varepsilon_j)} \quad \text{mit} \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

Hier ist  $k_B$  die Boltzmannkonstante und  $T$  die ↑thermodynamische Temperatur. Außerdem gilt  $\varepsilon_0 \leq \varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \dots$ . Die linke Seite gibt den Bruchteil  $p_i$  aller Moleküle im Zustand mit der Energie  $\varepsilon_i$  an, und der Nenner auf der rechten Seite ist die ↑molekulare Zustandssumme. Entsprechend lässt sich die Boltzmannverteilung auch schreiben als:

$$p_i = \frac{\exp(-\beta\varepsilon_i)}{q}$$

Die wahrscheinlichste ↑Konfiguration eines Systems dominiert alle anderen möglichen Konfigurationen bei Weitem, so dass sich für die ↑Besetzungszahlen die Boltzmannverteilung ansetzen lässt.

Dissipation : Ergebnis eines irreversiblen Prozesses, der ein thermodynamisches System beeinflusst. In einem dissipativen Prozess wird Energie von einer Form in eine andere umgewandelt, wobei die Fähigkeit der letzteren, thermodynamische Arbeit zu leisten, geringer ist als die der ersteren.

Energieniveau : Gruppe von Zuständen derselben Energie  $\varepsilon_i$ . Die Tatsache, dass mehrere Zustände die gleiche Energie  $\varepsilon_i$  haben, wird als ↑Entartung bezeichnet.

---

\* lehre@till-biskup.de

Entartung : mehrere Zustände haben die gleiche Energie  $\varepsilon$ . Haben  $g_i$  Zustände die Energie  $\varepsilon_i$ , spricht man von  $g_i$ -facher Entartung des zugehörigen ↑Energieniveaus.

Entropie :  $S$ , von Clausius eingeführtes Maß für die Dissipation von Energie bei einem bestimmten Prozess. Entscheidendes Kriterium für die Freiwilligkeit von Prozessen. Entropie kann nur erzeugt, aber nicht vernichtet werden. Bei einer freiwilligen Zustandsänderung nimmt die (Gesamt-)Entropie eines abgeschlossenen Systems zu,  $\Delta S_{\text{gesamt}} > 0$ .

extensive Größe : physikalische Größe (↑Zustandsgröße), die von der Größe des Systems abhängt. Extensive Größen sind i.d.R. additiv. Beispiele sind Masse, Stoffmenge, Volumen und Entropie.

geschlossenes System : in der Thermodynamik ein System, das mit der Umgebung Energie, aber keine Materie austauscht. Vgl. ↑abgeschlossenes System, ↑offenes System

Gewicht :  $W$ , auch: statistisches Gewicht, thermodynamische Wahrscheinlichkeit; Zahl der Realisierungsmöglichkeiten für eine bestimmte ↑Konfiguration:

$$W = \frac{N!}{N_0!N_1!N_2! \dots}$$

Im Unterschied zur mathematischen Wahrscheinlichkeit  $P$  kann  $W$  Werte zwischen 1 und  $\infty$  annehmen,  $W \in [1; \infty]$ .

innere Energie :  $U$ , Gesamtenergie eines Systems: Summe der kinetischen und potentiellen Energie seiner Moleküle. Die innere Energie eines Systems ist proportional zur Ableitung der ↑Zustandssumme nach der Temperatur und eine ↑Zustandsfunktion.

intensive Größe : physikalische Größe (↑Zustandsgröße), die nicht von der Größe des Systems abhängt. Beispiele sind Temperatur und Druck.

Konfiguration : Summe der ↑Besetzungszahlen,  $\{N_0, N_1, N_2, \dots, N_i\}$ , für alle möglichen Zustände eines Systems aus  $N$  Molekülen, wobei jedem Zustand die Energie  $\varepsilon_i$  zugeordnet ist. Die wahrscheinlichste Konfiguration (mit dem größten ↑Gewicht) ist die ↑Boltzmannverteilung.

Makrozustand : durch die Wahrscheinlichkeitsverteilung der ↑Mikrozustände gegebener Zustand eines Systems mit sehr vielen Freiheitsgraden (z.B. sehr vielen Teilchen), der sich durch einige wenige ↑Zustandsgrößen beschreiben lässt. Zu einem Makrozustand gibt es sehr viele mögliche ↑Mikrozustände.

Mikrozustand : unterscheidbare Möglichkeit, Moleküle bei gegebener Gesamtenergie eines Systems auf die zur Verfügung stehenden Energieniveaus zu verteilen

molekulare Zustandssumme :  $q$ , Zahl der thermisch zugänglichen Zustände einer Ansammlung von Molekülen bei einer Temperatur  $T$ :

$$q = \sum_i \exp(-\beta\varepsilon_i) \quad \text{mit} \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

Hier ist  $k_B$  die Boltzmannkonstante und  $T$  die ↑thermodynamische

Temperatur. Im Falle der ↑Entartung der ↑Energieniveaus kann  $q$  auch geschrieben werden als:

$$q = \sum_{\text{Niveaus } I} g_I \exp(-\beta \varepsilon_I)$$

Die molekulare Zustandssumme enthält die gesamte Information über die thermodynamischen Eigenschaften eines Systems aus unabhängigen Molekülen im ↑thermischen Gleichgewicht. Insofern ist ihre Rolle vergleichbar jener der Wellenfunktion in der Quantenmechanik:  $q$  ist eine Art thermische Wellenfunktion.

offenes System : in der Thermodynamik ein System, das mit der Umgebung sowohl Energie als auch Materie austauscht. Vgl. ↑abgeschlossenes System, ↑geschlossenes System

Population : ↑Besetzungszahl

Prozessgröße : physikalische Größe, die nur bei Zustandsänderungen auftritt und diese beschreibt. Eine Prozessgrößen beschreibt, wie ein Zustand in einen anderen Zustand übergeht und ist vom Weg der betrachteten Zustandsänderung abhängig. Vgl. ↑Zustandsgröße

statistisches Gewicht : ↑Gewicht

statistische Thermodynamik : Bindeglied zwischen mikroskopischer und makroskopischer Welt, das die quantenmechanische Beschreibung der Moleküle (u.a. Energieniveaus) mit den thermodynamischen Eigenschaften makroskopisch ausgedehnter Substanzen verknüpft

Stirlingformel : Näherungsformel für die Fakultät  $x!$  einer Zahl  $x$ . Eine für die Herleitung der ↑Boltzmannverteilung relevante (vereinfachte) Form der Stirlingformel lautet:

$$\ln x! \approx x \ln x - x$$

thermisches Gleichgewicht : Zustand eines Systems, in dem kein makroskopischer Wärmefluss auftritt. Das ist insbesondere dann gegeben, wenn überall im System die gleiche Temperatur  $T$  herrscht.

thermodynamische Temperatur :  $T$ , einziger Parameter, der die wahrscheinlichsten ↑Besetzungszahlen der Zustände eines Systems im ↑thermischen Gleichgewicht bestimmt

Wahrscheinlichkeit :  $P$ , auch mathematische Wahrscheinlichkeit, nach Laplace der Quotient aus der Zahl günstiger Ereignisse zur Zahl insgesamt möglicher Ereignisse. Im Gegensatz zur thermodynamischen Wahrscheinlichkeit  $W$  (↑Gewicht) kann  $P$  Werte zwischen 0 und 1 annehmen,  $P \in [0; 1]$ .

Zustand : hier: ↑Mikrozustand

Zustandsfunktion : Funktion, deren Wert (↑Zustandsgröße) nur vom momentanen Zustand des Systems abhängt, aber nicht davon, wie das System in diesen Zustand gelangt ist.

- Zustandsgröße : physikalische Größe, die zur Zustandsbeschreibung eines physikalischen Systems dient. Ihre Werte beschreiben den aktuellen Zustand eines Systems und sind unabhängig vom Weg, auf dem dieser Zustand erreicht wurde. Zustandsgrößen werden unterschieden nach ↑intensiven und ↑extensiven Größen. Vgl. ↑Prozessgröße.
- Zustandssumme : energiegewichtete Summe über alle Zustände; vgl. ↑molekulare Zustandssumme. Lässt sich die Energie eines Systems als Summe unabhängiger Beiträge schreiben, ist die Zustandssumme ein Produkt unabhängiger Beiträge.



Weitere Informationen und ggf. aktuellere Fassungen dieses Beitrags finden sich auf der zugehörigen Webseite des Autors:

<https://www.till-biskup.de/de/lehre/entropie/>