

# Entropie in der statistischen Thermodynamik

Dr. habil. Till Biskup

02/2024





- Die Entropie gibt die Richtung von Prozessen vor und führt das Konzept der Irreversibilität (und Zeit) ein.
- Die statistische Thermodynamik verknüpft mikroskopische und makroskopische Welt: Quantenmechanik und Thermodynamik.
- Die Boltzmannverteilung gibt die wahrscheinlichste und weitaus dominierende Konfiguration eines Systems an.
- Boltzmanns statistische Formulierung der Entropie macht diese Größe anschaulich(er) und greifbar(er).
- Shannons Informationstheorie verknüpft die Entropie mit der über ein System verfügbaren Information.

“ Ich habe eine Grösse gebildet, welche in Bezug auf die Verwandlungen das Entsprechende darstellt, [...] nämlich die Summe aller Verwandlungen welche stattfinden mussten, um einen Körper [...] in seinen gegenwärtigen Zustand zu bringen. Diese Grösze habe ich die **Entropie** genannt. [...] Man muss also schliessen, dass bei allen Naturerscheinungen der Gesamtwert der Entropie immer nur zunehmen und nie abnehmen kann, und erhält somit als kurzen Ausdruck des überall und beständig vor sich gehenden Umwandelungsprocesses den Satz:

**Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu.**

– Rudolf Clausius (Hervorhebungen im Original)

### Klassische Thermodynamik (Clausius)

System

$$dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \qquad [S] = \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

$dq_{\text{rev}}$  reversible Änderung der inneren Energie  
 $T$  Temperatur

### Statistische Thermodynamik (Boltzmann, 1876)

Teilchen

$$S = k_B \ln W \qquad [k_B] = \text{?}$$

$k_B$  Boltzmannkonstante

$W$  (statistisches) Gewicht der wahrscheinlichsten Konfiguration

# Entropie: Warum der Logarithmus?

Eine mathematische Begründung



Entropie als Funktion einer (thermodynamischen) Wahrscheinlichkeit:

$$S = f(W)$$

Klassische Thermodynamik: Entropie ist eine extensive Zustandsgröße:

$$S_{\text{ges}} = S_1 + S_2 + \dots = \sum_i S_i$$

Kombinatorik: Wahrscheinlichkeiten  $P_i$  unabhängiger Ereignisse:

$$P_{\text{ges}} = P_1 \cdot P_2 \cdot \dots = \prod_i P_i$$

Gesucht:

$$f(a \cdot b) = f(a) + f(b)$$

Gefunden:

$$\log(a \cdot b) = \log(a) + \log(b)$$

## statistisches Gewicht $W$

Zahl der möglichen Realisierungen für eine Konfiguration

## Konfiguration

Realisierungsmöglichkeit, Summe der Besetzungszahlen (Populationen)  $N_i$  für alle möglichen Zustände eines Systems aus  $N$  Teilchen. Jedem Zustand  $i$  ist dabei die Energie  $\varepsilon_i$  zugeordnet.

### Zwei Annahmen

- 1 Die Teilchen des Systems sind unabhängig voneinander.
- 2 Alle Konfigurationen besitzen die gleiche Wahrscheinlichkeit.

# Konfigurationen und Gewichte

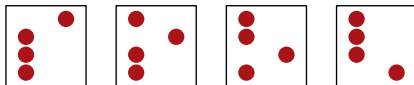
Realisierungsmöglichkeiten (Konfigurationen) eines Systems mit vier Kugeln



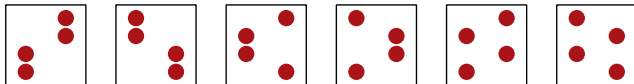
$W = 1$



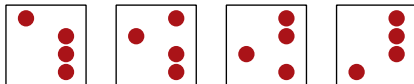
$W = 4$



$W = 6$



$W = 4$



$W = 1$



Annahme: Nicht unterscheidbare Teilchen

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

Boltzmann: Logarithmus des Gewichts

$$\begin{aligned}\ln W &= \ln \left( \frac{N!}{N_0!N_1!N_2! \dots} \right) \\ &\quad \downarrow \ln(x/y) = \ln x - \ln y \\ &= \ln N! - \ln(N_0!N_1!N_2! \dots) \\ &\quad \downarrow \ln(xy) = \ln x + \ln y \\ &= \ln N! - (\ln N_0! + \ln N_1! + \ln N_2! + \dots) \\ &= \ln N! - \sum_i \ln N_i!\end{aligned}$$



## Stirlingformel

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

## Anwendung auf die Gewichte

$$\begin{aligned}\ln W &= \ln N! - \sum_i \ln N_i! = (N \ln N - N) - \sum_i (N_i \ln N_i - N_i) \\ &= N \ln N - N - \sum_i (N_i \ln N_i) + \sum_i N_i \\ &\quad \downarrow \sum_i N_i = N \\ &= N \ln N - \sum_i N_i \ln N_i\end{aligned}$$

☛ Stirlingformel weitere Begründung für Logarithmus

## Dominierende Konfiguration

Konfiguration, deren Gewicht so überwältigend groß ist, dass das System quasi immer in ihr vorliegt.

### Bestimmung

- ▶  $N_i$ , für die  $W$  bzw.  $\ln W$  maximal wird
- ▶ Variation von  $N_i$ , bis  $d \ln W = 0$

### Zwei Annahmen

$$\sum_i N_i \varepsilon_i = E \quad \text{konstante Gesamtenergie } E$$

$$\sum_i N_i = N \quad \text{konstante Teilchenzahl } N$$

### Boltzmannverteilung

$$\frac{N_i}{N} = \frac{\exp(-\beta\varepsilon_i)}{\sum_j \exp(-\beta\varepsilon_j)}$$

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

### molekulare Zustandssumme

$$q = \sum_i \exp(-\beta\varepsilon_i)$$

$$\beta = \frac{1}{k_{\text{B}}T}$$

### molekulare Zustandssumme

Zahl der thermisch zugänglichen Zustände einer Ansammlung von Molekülen bei einer Temperatur  $T$ .

## molekulare Zustandssumme

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

## Verhalten für $T \rightarrow 0$

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow 0} q = 1 \quad i > 0 : \quad \lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{k_B T} = \infty \quad \exp(-\infty) = 0 \\ i = 0 : \quad \varepsilon_0 \equiv 0 \quad \frac{\varepsilon_0}{k_B T} \equiv 0 \quad \exp(0) = 1 \end{aligned}$$

## Verhalten für $T \rightarrow \infty$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} q = \infty \qquad \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{k_B T} = 0 \quad \exp(0) = 1$$

# Temperaturabhängigkeit von $q$

Einfach(st)es Beispiel: das Zweiniveau-System



zwei Energieniveaus

$$\varepsilon_0 = 0$$

$$\varepsilon_1 = \varepsilon$$

Zustandssumme  $q$

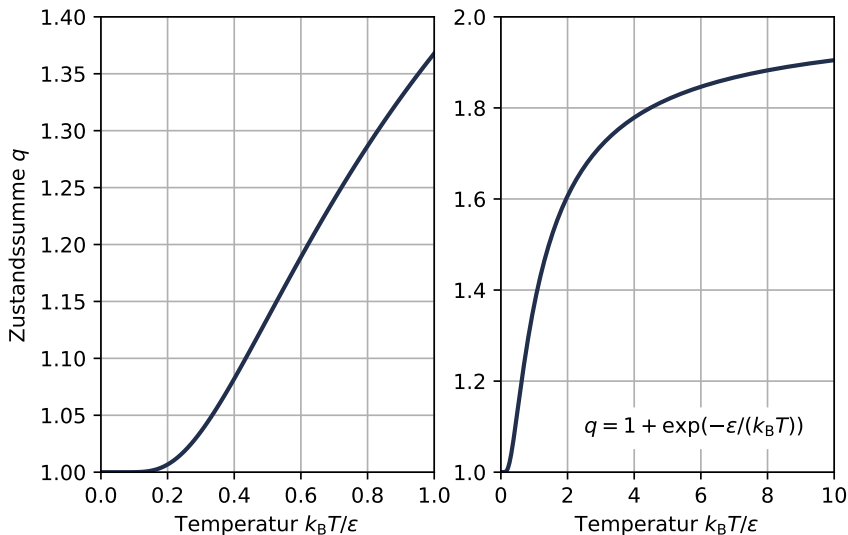
$$q = \sum_i \exp(-\beta\varepsilon_i) = \underbrace{\exp(-\beta \cdot 0)}_1 + \exp(-\beta\varepsilon) = 1 + \exp(-\beta\varepsilon)$$

Anteil  $p_i$  aller Moleküle im Zustand  $i$  mit Energie  $\varepsilon_i$

$$p_i = \frac{\exp(-\beta\varepsilon_i)}{q} \quad p_0 = \frac{1}{1 + \exp(-\beta\varepsilon)} \quad p_1 = \frac{\exp(-\beta\varepsilon)}{1 + \exp(-\beta\varepsilon)}$$

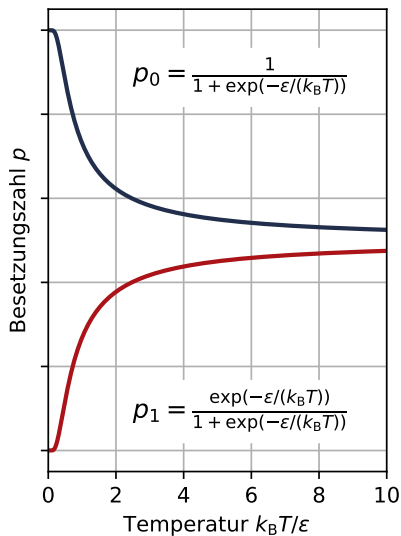
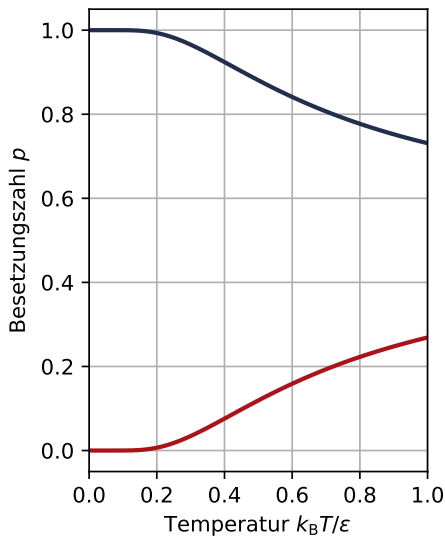
# Temperaturabhängigkeit von $q$

Grafische Darstellung für ein Zweiniveau-System



# Temperaturabhängigkeit von $p_i$

Grafische Darstellung für ein Zweiniveau-System



## Wichtige Aussage

Die molekulare Zustandssumme enthält die gesamte Information über die thermodynamischen Eigenschaften eines Systems aus unabhängigen Molekülen im thermodynamischen Gleichgewicht. Ihre Rolle ist ähnlich der der Wellenfunktion in der Quantenmechanik.

- Die molekulare Zustandssumme ist eine Art „thermodynamische Wellenfunktion“.
- Sowohl die innere Energie  $U$  als auch die Entropie  $S$  lassen sich durch  $q$  ausdrücken.



### Statistische Interpretation der Entropie

$$S = k_B \ln W$$

$W$  Anzahl der Mikrozustände

- Die Konfiguration mit den meisten Mikrozuständen (Realisierungsmöglichkeiten) ist die wahrscheinlichste.

### Entropie als Funktion der Zustandssumme

$$S = k_B \left\{ N \ln N - \sum_i N_i \ln N_i \right\}$$

↓ viele Schritte ...

$$S = \frac{U - U(0)}{T} + Nk_B \ln q$$

### Entropie nach Boltzmann

$$S = k_B \ln W$$

$W$  (statistisches) Gewicht der wahrscheinlichsten Konfiguration  
thermodynamische Wahrscheinlichkeit,  $W \in [1, \infty]$

### Information nach Shannon

$$I = K \ln P$$

$P$  mathematische Wahrscheinlichkeit,  $P \in [0; 1]$

- ☛ Entropie kann interpretiert werden als Maß für das Unwissen, das wir über ein System (seine Konfigurationen) haben.



- Die Entropie gibt die Richtung von Prozessen vor und führt das Konzept der Irreversibilität (und Zeit) ein.
- Die statistische Thermodynamik verknüpft mikroskopische und makroskopische Welt: Quantenmechanik und Thermodynamik.
- Die Boltzmannverteilung gibt die wahrscheinlichste und weitaus dominierende Konfiguration eines Systems an.
- Boltzmanns statistische Formulierung der Entropie macht diese Größe anschaulich(er) und greifbar(er).
- Shannons Informationstheorie verknüpft die Entropie mit der über ein System verfügbaren Information.

## Weiterführendes Material

- ▶ Vortragsfolien
- ▶ Kernaspekte
- ▶ Verständnisfragen
- ▶ weiterführende Literatur
- ▶ Glossar



Webseite (vgl. QR-Code)

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