

**Unordnung heißt, daß nichts am rechten Platz ist;
Ordnung heißt, daß am rechten Platz nichts ist**

Alfred Grosser

Es gibt tausend Krankheiten aber nur eine Gesundheit.

Deutsches Sprichwort

5.3.2 Definition der Entropie und erste Anwendung

Ein quantitatives Maß für Unordnung

In der klassischen phänomenologischen Thermodynamik ist die Entropie über die *Wärme* definiert. Wärme ist immer eine sehr "unordentliche" Energieform mit hoher Entropie.

- Führt man einem System das schon die Entropie S hat, noch etwas Wärme dQ zu, wird man seine Entropie, d.h. seinen Unordnungsgrad, um einen Betrag dS vergrößern (Siehe auch [Thermodynamik-Skript](#)).
- Dabei ist aber die Temperatur zu berücksichtigen: Bei kleinen Temperaturen steigt der Unordnungsgrad bei Zufuhr von dQ viel mehr als bei hohen Temperaturen. Dies wird berücksichtigt in der **klassischen Definition der Entropie**:

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

- Der Index "rev" berücksichtigt, daß dies in voller Strenge nur für **reversible Prozesse** gilt, das sind Prozesse die man salopp gesagt, ganz langsam ablaufen läßt.
- Das ist im übrigen jedem klar bei Betrachtung seines Zimmers. Führt man einem relativ aufgeräumten (= "kaltem") Zimmer ein gewisses Maß an Unordnung zu (5 Paar Socken willkürlich verteilt), wächst der Grad an Unordnung sehr viel mehr als wenn man das in einem unaufgeräumten Zimmer tut, in dem schon 20 Paar Socken irgendwo herumliegen.

Wir wollen hier aber nur die aus der **statistischen Theorie der Wärme** stammende Definition der Entropie betrachten. Hier ist S *direkt* ein Maß für die Unordnung im System.

- Wie *mißt* man den Grad an Ordnung oder Unordnung in einem System? Eine für die überwiegend männlichen Materialwissenschaftler schwere Frage, obwohl ihre Mütter mit hoher Wahrscheinlichkeit sehr oft versucht haben, ihnen beizubringen was Ordnung ist. Eigentlich ist es ganz einfach:

Ordnung heißt:
Jedes Ding ist an *seinem* Platz.
Es gibt nur *einen* Platz für jedes Ding.

- Man denke an das perfekt aufgeräumte Zimmer, und man erkennt, daß einerseits die Definition ganz sinnvoll ist, andererseits perfekte Ordnung einen eher *unwahrscheinlichen* Zustand darstellt.
- Im Umkehrschluß bedeutet dies: Es gibt nur eine *einzig* Möglichkeit, *perfekte* Ordnung einzustellen! Im aufgeräumten Zimmer ist *jedes* Ding an *seinem* Platz, im perfekten Kristall ist jedes Atom an seinem Platz.
- Es gibt aber *viele* Möglichkeiten, ein unordentliches Zimmer, einen unordentlichen Schreibtisch oder einen unordentlichen Kristall zu produzieren. Es gibt *sehr viele* Möglichkeiten, 10 ungewaschene Socken auf die vorhandenen Plätze in Zimmer zu verstreuen - einer auf dem Schreibtisch, einer unter dem Bett, einer hinter der Tür, usw. - aber nur *einen einzigen* richtigen Platz. (Hinweis für die Männer: Den Wäschekorb).
- Das kann man *quantifizieren*, wir wollen das in einer kleinen Übungsaufgabe tun.

Übung 5.3-1

Anordnungsmöglichkeiten

Die Boltzmannsche Formel

Es gibt viele *grundsätzlich äquivalente* Möglichkeiten, Unordnung in einem Zimmer zu erzeugen. Quantifizieren wir mal das Sockenbeispiel: Wir haben n Socken und N Plätze, auf die wir Socken verteilen können. Damit kann man anfangen zu rechnen.

- Makroskopisch sind das die beiden *einzigsten Größen*, die das Zimmer-Sockensystem charakterisieren. Jedes mögliche Wertepaar von n und N definiert einen anderen makroskopischen Unordnungszustand, kurz einen **Makrozustand** (n, N) des ZS-Systems.
- Aber zu jedem möglichen Makrozustand gibt es *viele Mikrozustände* oder Realisierungsmöglichkeiten, zum Beispiel:
- Zu dem **ZS** Makrozustand (**5,23**) gehört z.B der Mikrozustand Socken *Nr. 1* auf Platz **21**, Socken *Nr. 2* auf Platz **13**, usw.; aber auch Socken *Nr. 1* auf Platz **9**, Socken *Nr. 2* auf Platz **3** usw. sowie viele andere mögliche Kombinationen, die wir mit etwas **Kombinatorik** exakt beziffern können. Es entsteht dann eine Tabelle wie unten gezeigt:

Platznr.	<i>Sockennummer</i>		
1	-	2,3	-
2	-	-	-
3	5	-	1,2,3,4
4	-	1	-
5	1 - 3	4,5	5
....
23	4	-	-

usw.

**Es gibt viele,
aber nur
endlich viele
unterschiedliche Spalten**

Aber bevor wir nun kombinatorisch weitermachen, müssen wir einige *grundsätzliche Entscheidungen* fällen:

- 1. Dürfen *mehrere* Socken auf *einem* Platz sein (Socken Nr. 1 *und* Nr. 9 auf Platz 21?) oder jeweils nur einer? Bei Socken ist es klar: Ja, ich kann beliebig viele Socken auf einen Platz legen und in der obigen Tabelle habe wir das auch getan. Bei den Systemen die *uns* interessieren ist das oft nicht so klar und muß gesondert untersucht werden. (In der Regel interessieren sich nur Mütter oder, etwas verallgemeinert, Frauen, für das Socken - Zimmer System).
- 2. Können wir die Socken *unterscheiden* (wie mit der Numerierung bereits getan), oder betrachten wir sie als *ununterscheidbar*? Bei unterscheidbaren Socken müssen wir anders zählen: Socken 4 auf Platz 21, Socken 7 auf Platz 13, usw..
- 3. Um die Lage total unübersichtlich zu machen, müssen wir uns auch noch fragen: Können (oder wollen) wir *Anordnungen* unterscheiden. Zählen wir die Anordnung "*Socken 3 auf Platz 10 und Socken 4 auf Platz 7*" als unterscheidbar oder ununterscheidbar von "*Socken 4 auf Platz 10 und Socken 3 auf Platz 7*" falls die Socken unterscheidbar sind?

Allgemein und gleich erweitert müssen wir uns jetzt aber einige Fragen stellen, von denen die Lösung jeder Kombinatorikaufgabe entscheidend abhängen wird:

Sind unsere <i>Teilchen</i>		
Unterscheidbar	oder	Ununterscheidbar
Sind unsere <i>Anordnungen</i>		
Unterscheidbar	oder	Ununterscheidbar

- Zugegeben: Wer bei einer konkreten Fragestellung jetzt nicht etwas ins Schleudern gerät, ist entweder ein Roboter, ein Mathelehrer, oder anderweitig nicht ganz von dieser Welt.
- Da wir aber die Kombinatorik und ihre Anwendung auf die Materialwissenschaft nicht von Anfang an neu erfinden wollen oder müssen (das ist im [Link](#) schon getan) , schauen wir nur *eine* konkrete Fragestellung näher an, und verallgemeinern dann gleich auf's große Ganze - in der Gewißheit, dass schlaue Physiker dazu schon richtig gedacht haben werden.

Da wir es außerhalb der Socken-und-unaufgeräumten-Zimmer-Welt mit Atomen, Elektronen und anderen Teilchen zu tun haben, die meistens *grundsätzlich ununterscheidbar sind* und häufig *nicht* auf demselben "Platz" sitzen dürfen ([Pauli Prinzip](#) für Fermionen), wählen wir die (sowieso einfachere) Alternative: Wir unterscheiden die Socken *nicht* und erlauben nur *einen* Socken pro Platz.

- Das ist natürlich mit Bezug auf reale Socken *nicht* richtig. Vielleicht wäre es beim dem einem oder der anderen schwierig, die dreckigen Socken zu unterscheiden, aber *im Prinzip* ist es bei makroskopischen Objekten immer möglich (wir können nämlich immer eine Nummer einnähen oder sonst ein - im Zweifel winzig kleines - Etikett anbringen).
- Wir können jetzt mit Hilfe der Kombinatorik ausrechnen, wieviele *Mikrozustände* zu einem der möglichen Makrozustände (n, N) im Socken-und-unaufgeräumten-Zimmer-System gehören. Und wir machen uns nochmals klar, daß aus makroskopischer Sicht *Mikrozustände* nicht unterscheidbar sind, wir nehmen *nur* den Makrozustand wahr.
- Das ist eine *andere* Art von Ununterscheidbarkeit als oben diskutiert; sie beruht nicht auf grundsätzlichen Prinzipien, sondern darauf, daß wir nicht so genau hinschauen, d.h. daß wir das System nur durch irgendwie gemittelte Parameter beschreiben ("25, oder 11, oder, n Socken im Zimmer, Obergeschoß, ganzem Haus, ... verstreut).

Aber genug der Socken. Alles, was wir mit Socken und Zimmern diskutiert haben, läßt sich sofort **1 : 1** auf ein physikalisches System übertragen:

- Nehmen wir *Leerstellen* statt Socken und einen *Kristall* statt einem Zimmer, dann ist der Makrozustand durch die Zahl n der Leerstellen und die Zahl N der verfügbaren Plätze im Kristall gegeben.
- Die *makroskopischen* Eigenschaften des Kristalls hängen *nur* vom Makrozustand, d.h. von der Konzentration der Leerstellen, $c_V = n/N$ ab. Welcher der vielen möglichen *Mikrozustände* zu einer gegebenen Konzentration realisiert ist, spielt, wie es sein muß, keine Rolle.

Schauen wir uns mal qualitativ an, was für Möglichkeiten wir haben:

- Zum Makrozustand "*Alle Atome auf ihren Plätzen*"; d.h. es gibt *keine* Leerstellen, oder $(n, N) = (0, N)$ gibt es nur *einen* Mikrozustand, eben alle Atome auf ihren Plätzen - perfekte Ordnung!
- Zum Makrozustand "*Eine Leerstelle irgendwo*"; oder $(n, N) = (1, N)$ gibt es genau N Mikrozustände, die Leerstelle kann auf jedem der N Plätze sitzen.
- Zum Makrozustand "*Zwei Leerstellen irgendwo*"; oder $(n, N) = (2, N)$ gibt es erstmal auf jeden Fall *mehr* als N Möglichkeiten - wieviel genau werden wir noch ausrechnen.
- Und so weiter. Für *drei* Leerstellen gibt es mehr Mikrozustände als für zwei - die Zahl der Mikrozustände steigt jedenfalls mit n . Gleichzeitig wird der Kristall immer unordentlicher, so wie ein Zimmer mit 30 verstreuten Socken *noch* unordentlicher ist, als eines mit nur 5.

Wir erkennen:

Die Zahl der möglichen Mikrozustände zu einem Makrozustand ist ein quantitatives Maß für den Grad der Unordnung dieses Zustands.

Da bei gegebener Energie / Enthalpie U / H , das Minimum der freien Energie / freien Enthalpie $F = U - T \cdot S$ bzw. $G = H - T \cdot S$ für das jeweils größtmögliche S vorliegt, und S ebenfalls den Grad der Unordnung mißt, erkennen wir weiterhin

Der wahrscheinlichste Makrozustand (den wir dann finden werden) ist derjenige mit der größtmöglichen Entropie S , d.h. der größtmöglichen Unordnung.

- Damit kann man die Entropie auch als Maß für die Wahrscheinlichkeit des Auftretens eines Makrozustandes verstehen, wenn nicht sogar definieren!
- Wir geben den möglichen Makrozuständen jetzt eine Nummer, einen Index i . Zum Beispiel könnte der Makrozustand $(1, N)$ den Index $i = 1$ bekommen, der Makrozustand $(2, N)$ hat $i = 2$, usw.
- Zu dem Makrozustand $Nr. i$ gibt es dann p_i *Mikrozustände*, die wir im Prinzip berechnen können, falls die Kombinatorikaufgabe dazu eindeutig definiert ist.
- Damit können wir jetzt ein *quantitatives Maß* für Unordnung und damit für die **Entropie** definieren: Das ist die berühmte Formel von **Boltzmann**:

$$S = k \cdot \ln \frac{\rho_i}{\rho_0}$$

● Und niemals werden wir die ρ_i , ρ_0 mit dem Druck p verwechseln!!

▶ Außer ρ_i tauchen zwei weitere Größen auf:

▶ 1. Die **Boltzmannkonstante k** , eine Proportionalitätskonstante, mit dem Zahlenwert

$$k = 1,3805 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 8,6178 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$$

● Die Boltzmannkonstante sorgt dafür, daß **diese** Definition der Entropie mit der [Definition aus der klassischen Thermodynamik](#) identisch ist. Wir sind der Boltzmannkonstanten [schon einmal begegnet](#).

▶ 2. Ein **Normierungsfaktor ρ_0** , der aus der **Zahl** der möglichen Mikrozustände ρ_i zu einem der möglichen Makrozustände i eine **Wahrscheinlichkeit** für das Auftreten dieses Makrozustands macht. Damit muß ρ_0 wie folgt definiert sein:

$$\rho_0 = \sum_i \rho_i$$

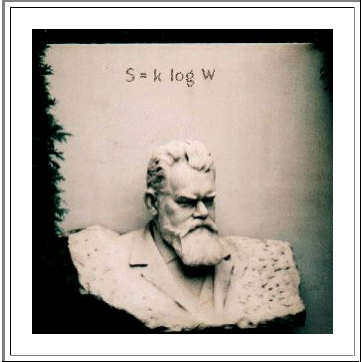
● Denn die **Wahrscheinlichkeit w** für das Auftreten eines Ereignisses ist definiert als der Quotient aus der Zahl aller für das Ereignis **günstigen** Fälle zu der Gesamtzahl aller **möglichen** Fälle. Die Zahl der möglichen Fälle ρ_0 ist dabei eine Konstante; sie hängt nicht von den Variablen des betrachteten Systems ab.

▶ Der Normierungsterm ρ_0 erscheint zunächst ziemlich ärgerlich - wir müssen mehr wissen und mehr rechnen!

● Deshalb schon hier die **gute Nachricht**: Wir können ihn (später) schlicht vergessen. Denn in praktisch allen Rechnungen wird die Ableitung von S nach irgendeiner Variablen vorkommen, und dann fällt ρ_0 schlicht weg (mal kurz darüber nachdenken warum).

▶ Damit erhält man die Kurzform der Boltzmannformel, die den [Grabstein von Ludwig Boltzmann](#) schmückt: .

$$S = k \cdot \ln w$$



● Der **ln** hat sich als bequemer als der auf dem Grabstein aufgeführte **log** erwiesen. Da sie durch eine Konstante gekoppelt sind [$\ln x = (\log x)/\log e$] ist es wie beim ρ_0 von oben, egal was man nimmt.

● Die Bedeutung dieser Formel ist durchaus vergleichbar mit den bekannten Beziehungen $F = m \cdot a$, $E = m \cdot c^2$ oder $E = h \cdot \nu$; wir werden noch sehen warum.

Ein Beispiel

▶ Am einfachsten verdeutlicht man sich den Umgang mit der Entropieformel indem man ein **Würfelspiel** betrachtet. Wir beginnen mit **zwei** Würfeln, wobei wir [wie oben besprochen](#) noch unterscheiden, ob die Würfel mathematisch identisch (= **ununterscheidbar**) sind, oder ob man sie auseinanderhalten (= **unterscheiden**) kann, z. B. weil sie verschiedene Farben haben. Wir wissen schon, daß makroskopische Würfel im Prinzip **immer** unterscheidbar sind.

● Was für Makrozustände gibt es? Einfach: Die möglichen Makrozustände i entsprechen den möglichen **Augenzahlen**, die man würfeln kann. Die kleinste Augenzahl ist **2**, die größte **12**; i läuft von **1** bis **11**.

▶ Die ρ_i sind die Zahl der Möglichkeiten, den Makrozustand i zu realisieren.

● Nehmen wir ein Beispiel: Es sei $i = 2$, d.h. Gesamtzahl der Augen = **3**. Dann gibt es bei **ununterscheidbaren** Würfeln nur **eine** Möglichkeit diesen Makrozustand zu generieren (ein Würfel = **1**, der andere = **2**); bei **unterscheidbaren** Würfeln gibt es **zwei** Möglichkeiten (roter Würfel = **1**, grüner Würfel = **2** und umgekehrt).

● Für **alle** vorkommenden Möglichkeiten erhalten wir die folgende Tabelle:

Augenzahl	Makrozustand i	p_i Würfel <i>ununterscheidbar</i>		p_i Würfel <i>unterscheidbar</i>	
2	1	1	1 + 1	1	1 + 1
3	2	1	1 + 2	2	1 + 2 2 + 1
4	3	2	1 + 3 2 + 2	3	1 + 3 2 + 2 3 + 1
5	4	2	1 + 4 2 + 3	4	1 + 4 2 + 3 3 + 2 4 + 1
6	5	3	1 + 5 2 + 4 3 + 3	5	1 + 5 2 + 4 3 + 3 4 + 2 5 + 1
7	6	3	1 + 6 2 + 5 3 + 4	6	1 + 6 2 + 5 3 + 4 4 + 3 5 + 2 6 + 1
8	7	3	2 + 6 3 + 5 4 + 4	5	2 + 6 3 + 5 4 + 4 5 + 3 6 + 2
9	8	2	3 + 6 4 + 5	4	3 + 6 4 + 5 5 + 4 6 + 3
10	9	2	4 + 6 5 + 5	3	4 + 6 5 + 5 6 + 4
11	10	1	5 + 6	2	5 + 6 6 + 5
12	11	1	6 + 6	1	6 + 6
		$\Sigma p_i = p_0 = 21$		$\Sigma p_i = p_0' = 36$	

Die Wahrscheinlichkeit w_{10} , eine 11 zu würfeln, (aufpassen, der Index i ist nicht dieselbe Zahl wie die mögliche Augenzahl!) ist also:

● Mit *ununterscheidbaren* Würfeln:

w_{10} = Wahrscheinlichkeit eine 11 zu würfeln = $1/21 = 0,0476$ oder **4,76 %**

● mit *unterscheidbaren* Würfeln.

w_{10} = Wahrscheinlichkeit eine 11 zu würfeln = $2/36 = 0,055$ oder **5,55%**

Warum sind die Wahrscheinlichkeiten *unterschiedlich*, bei einem *realen* Würfelspiel kann es ja immer nur *eine* Wahrscheinlichkeit geben? Oder gehen Würfelspiele mit roten und grünen Würfeln wirklich anders aus als solche mit zwei gleichaussehenden Würfeln?

● *Nein*, natürlich nicht. *Reale* Würfel, wie schon oben betont, sind *immer* unterscheidbar. Auch wenn sie nicht rot und grün markiert sind und für uns identisch aussehen, zählen wir doch die Kombination **3 + 4** als verschieden von der Kombination **4 + 3** - es sind *zwei* Möglichkeiten, eine 7 zu würfeln!

Unterscheidbarkeit bezieht sich also nicht auf das unmittelbare *Aussehen* der Würfel, Socken, Atome oder Leerstellen, die wir anordnen, sondern welche Anordnungen wir *mathematisch* als unterscheidbar zulassen und welche nicht.

- Wenn wir beispielsweise statt zweier Würfel **2** Elektronen nehmen, und fragen auf welchen von **5** Plätzen wir sie finden werden wenn wir sie in das **5-Platz** System hinein "würfeln", dann müssen wir die Elektronen als *un*unterscheidbar nehmen, denn es gibt auch im Prinzip keine wie auch immer geartete Möglichkeit zwei Elektronen auseinander zu halten.
- Das ist schwierig! Der Begriff "ununterscheidbar" ist zwar aus dem Alltagsleben völlig geläufig; es gibt viele scheinbar *un*unterscheidbare Dinge: zwei Eurostücke, zwei Tageszeitungen, Sandkörner, Zwillinge, ... zwei Eier, die sich wie eben dieselben gleiche, ... usw. Nur ist das alles in der strengen Physik einfach *falsch*: Makroskopische Objekte sind immer *im Prinzip* unterscheidbar; *echte* Ununterscheidbarkeit gibt es nur im Elementaren - und dann ist es eine *extrem seltsame Eigenschaft*.

Wie auch immer - die *Entropien* der verschiedenen Makrozustände sind nun leicht zu berechnen.

- Für den Makrozustand **Nr. 10**, also die Augenzahl **11**, erhalten wir
 $S_{10} = k \cdot \ln(0,0476) = -3,04 \cdot k$
oder
 $S'_{10} = k \cdot \ln(0,055) = -2,9 \cdot k$
je nachdem ob wir *Ununterscheidbarkeit* oder *Unterscheidbarkeit* unterstellen.

Das "**Minus**"zeichen ist jetzt etwas verwirrend. In der "Herleitung" der freien Enthalpie haben wir **T · S** *subtrahiert* um **G** zu minimieren - jetzt scheint sich **S** zu addieren???

- Die Antwort ist "*Don't worry - be happy*". Wir sehen nur wieder mal eine Konsequenz des nicht *eindeutig definierten Nullpunkts der Energie*. Am besten macht man sich das klar, indem man die Entropie wie folgt schreibt:

$$S = k \cdot \ln w = k \cdot \ln \frac{p_i}{p_0} = k \cdot \ln p_i - k \cdot \ln p_0$$

- Nur der Anteil $k \cdot \ln p_i$ ist interessant (und immer positiv), $k \cdot \ln p_0$ ist nur eine Normierungskonstante die den Nullpunkt definiert. Für die freie Enthalpie **G** erhalten wir jetzt

$$G = H - kT \cdot \ln p_i + kT \cdot \ln p_0$$

- Der letzte Term $kT \cdot \ln p_0$ ist für die gegebene Temperatur eine Konstante, die nur den Nullpunkt der Energieskala für **G** verschiebt. Da wir den Nullpunkt aber beliebig legen können, hat das keine Bedeutung. Der spannende Teil, $kT \cdot \ln p_i$, ist *immer* positiv (allenfalls mal = Null) und verringert deshalb *immer* die freie Enthalpie oder freie Energie.

Reale Entropien für sinnvolle Fragestellungen in der Materialwissenschaft berechnen sich ganz ähnlich. Statt zu fragen "auf wieviele Weisen kann ich mit **N** Würfeln die Zahl **n** würfeln?" fragen wir zum Beispiel "Auf wieviele Weisen kann ich **n** Leerstellen auf **N** Gitterplätze verteilen? - und schon stecken wir mitten in einer ersten sehr wichtigen Anwendung der Entropieformel!

- Bevor wir aber uns dieser Frage im nächsten Unterkapitel näher widmen, noch einige Hinweise zu weiterführenden Betrachtungen der Entropie nach der Boltzmannformel in einigen Links.
- Es gibt etliche Varianten der Entropieformel, die zunächst zu krass unterschiedlichen Zahlenwerten führen, aber letztlich doch alle äquivalent sind. [Mehr dazu](#) im Link auf das Hyperscript "Defects".
- Weiter kann man die bekannte (und absolut lebenswichtige) Tatsache, daß in einem gegebenem Volumenelement **V** eines Raumes mit dem Volumen **V₀**, die Zahl der Luftteilchen sehr konstant ist - wir haben nicht plötzlich keine Luft mehr zum Atmen, und danach einen Überdruck - auf ein Würfelspiel zurückführen.
- Dabei wird sich zeigen, daß aus *Wahrscheinlichkeiten*, aus Unbestimmtheiten, eine *Gewißheit* werden kann, wenn nur genügend große Ensembles betrachtet werden. Alles was wir tun müssen, ist den **N** Luftteilchen die gleiche Wahrscheinlichkeit zuzumessen sich in irgendeinem der $m = V_0/V$ Volumenelemente aufzuhalten.
- Dann soll (für Interessenten) noch kurz gezeigt werden was **Entropie mit Information** zu tun hat. Auch dazu Details im [Link](#)

[Fragebogen](#)

Multiple Choice Fragen zu 5.3.2