

Entropie

In der Thermodynamik gibt es irreversible Prozesse, das sind Prozesse deren Ablauf in einer Richtung beobachtet wird, in umgekehrter Richtung aber nicht (vgl. Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik). Man ordnet nun jedem Zustand eines thermodynamischen Systems eine physikalische Größe zu, so dass ein Prozess genau dann ablaufen kann, wenn diese Größe bei dem Prozess gleich bleibt oder größer wird. Diese Größe nennt man *Entropie*.

Die Existenz von irreversiblen Prozessen ist das Besondere an der Thermodynamik. Sie sind im Alltag offensichtlich: Ein Stein fällt auf den Boden und bleibt liegen – wir beobachten nicht, dass er wieder hochspringt. In der Mechanik werden inelastische Stöße und Vorgänge mit Reibung in der Regel nicht mit dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik in Zusammenhang gebracht. Durch die häufige Vernachlässigung von Reibung in der Mechanik werden irreversible Vorgänge erst in der Thermodynamik explizit diskutiert.

Die Natur hat keine Ziele. Sie entwickelt sich (zufällig) in Richtung besonders wahrscheinlicher Zustände. So ist es viel wahrscheinlicher, dass sich Energie auf viele verschiedene Bewegungen (Freiheitsgrade) verteilt als in einer Bewegung (einem Freiheitsgrad) konzentriert. Mechanische Bewegungen makroskopischer Körper sind einzelne Freiheitsgrade. Körper, die aus vielen Atomen bestehen, haben viele innere Freiheitsgrade (im Festkörper z.B. sechs pro Atom). Während der Stein fällt, ist die Energie in einem Freiheitsgrad, beim Aufschlag wird die Energie erhalten, verteilt sich aber auf ca. 10^{22} Freiheitsgrade (Schwingung der Atome im Stein). Diese Verteilung ist viel wahrscheinlicher. Daher bleibt der Stein liegen und wird nie wieder nach oben springen, obwohl ausreichend Energie zur Verfügung stünde.

Mikro- und Makrozustände

Ein Makrozustand eines thermodynamischen Systems ist ein Zustand der durch Zustandsvariablen Druck, Volumen, Temperatur, innere Energie, usw. eindeutig beschrieben ist. Dieser Zustand kann aber durch viele Mikrozustände realisiert werden. Ein Mikrozustand enthält Informationen über die genaue Realisierung auf atomarer Skala. In dem obigen Beispiel hieße das z.B. wie sich die Energie auf die einzelnen Atome verteilt. Alle Mikrozustände werden zufällig und im Laufe der Zeit gleich wahrscheinlich eingenommen. Makrozustände dagegen werden durch unterschiedlich viele Mikrozustände realisiert. Makrozustände die viele Mikrozustände haben, werden häufiger eingenommen als solche mit weniger Mikrozuständen.

Definition

Die Entropie wird wie folgt definiert: Sei Ω die Anzahl der Mikrozustände die zu einem Makrozustand gehören, dann ist die Entropie S des Makrozustands

$$S = k_B \ln \Omega$$

Extensive Größe

Wegen der Eigenschaften des Logarithmus ist die Entropie eine mengenartige (extensive) Größe. So addieren sich die Entropien der Teilsysteme, wenn man sie zu einem Gesamtsystem zusammenfasst. Sei Ω_A und Ω_B die Anzahl der Mikrozustände der Makrozustände A und B von zwei Teilsystemen,

dann ist $\Omega_A \cdot \Omega_B$ die Anzahl der Mikrozustände des neuen Gesamtsystems (Kombination jedes Mikrozustands aus A mit jedem aus B). Es folgt: $S = k_B \ln(\Omega_A \cdot \Omega_B) = k_B \ln \Omega_A + k_B \ln \Omega_B = S_A + S_B$. Aufgrund der mengenartigen Eigenschaft von Entropie kann die Übertragung von Entropie zwischen Teilsystemen genauso wie die Übertragung von Energie diskutiert werden. Es muss aber der Unterschied beachtet werden, dass Energie grundsätzlich erhalten wird, Entropie aber nur bei reversiblen Prozessen erhalten wird und bei irreversiblen spontan zunimmt.

Thermodynamische Definition

Neben der o.g. Definition gibt es eine äquivalente Definition der Entropie über reversible thermodynamische Prozesse.

Führt man einem thermodynamischen System mit einem reversiblen Prozess bei der Temperatur T die Wärme δQ zu, dann erhöht sich dessen Entropie um

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Für irreversible Prozesse müssen reversible Ersatzprozesse gesucht werden, um die dabei erfolgte Zustandsänderung zu beschreiben. Nur dann kann die Entropieänderung bei einem irreversiblen Prozess mit der o.g. Definition korrekt berechnet werden.

Zustandsgröße

Die Entropie ist eine Zustandsgröße. Unabhängig davon wie ein System einen bestimmten Zustand erreicht hat, hat es in diesem Zustand immer die gleiche Entropie. Entropie als mengenartige Größe wird dem Zustand zugeordnet.