

198 Keine Temperatur – keine Entropie?

ZUSAMMENFASSUNG

Mit der Gleichung $S = k \ln W$ berechnet man die Entropie eines Systems im thermodynamischen Gleichgewicht. Man vergisst darüber leicht, dass man die Entropie auch für Systeme angeben kann, die sich nicht im Gleichgewicht befinden, die also keine Temperatur haben.

Gegenstand

Kürzlich habe ich (in einem Zusammenhang, der hier nicht interessiert) gelesen:

„Das System hat Entropie, also hat es auch eine Temperatur.“

Gemeint war nicht, dass die Temperatur des Systems einen Wert hat, der größer als null ist, sondern, dass die Größe Temperatur überhaupt einen Wert hat.

Mängel

Zunächst eine allgemeine Bemerkung zu dem „hat“ im Zusammenhang mit einer physikalischen Größe. Wenn wir sagen, das Teilchen hat keine elektrische Ladung, das Photon hat keine Ruhmasse, oder das Auto hat keinen Impuls, so meinen wir immer: der Wert der entsprechenden physikalischen Größe ist null, also $Q = 0$ C, $m_0 = 0$ kg bzw. $p = 0$ kg · m/s. Etwas anderes ist gemeint, wenn man sagt, ein System hat keine Temperatur. Es bedeutet nicht $T = 0$ K. (Das Entsprechende gilt für das chemische Potenzial.) Es bedeutet vielmehr, dass sein Zustand nicht durch eine Temperatur beschrieben werden kann. Anders ausgedrückt: Das System befindet sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht, oder die Besetzungsverteilung der Mikrozustände entspricht nicht einer der bekannten statistischen Funktionen.

Wenn das mit dem oben zitierten Satz gemeint ist, so ist die Aussage nicht unbedingt korrekt. Man kann aus $S > 0$ nicht schließen, dass das betrachtete System eine Temperatur hat. Es hat nur dann eine Temperatur, wenn es sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet: wenn alle „zugänglichen Mikrozustände“ mit gleicher Wahrscheinlichkeit besetzt sind. Die Entropie berechnet sich dann einfach zu

$$S = k \ln W \quad (1)$$

Im Allgemeinen gilt aber

$$S = -k \sum_{i=1}^n p_i \ln p_i \quad (2)$$

Gleichung (1) geht aus Gleichung (2) hervor, wenn alle p_i untereinander gleich sind, wenn also

$$p_1 = p_2 = p_3 = p_4 = \dots = p_n = 1/W$$

ist.

Aber ist nicht alles, was uns umgibt in guter Näherung im thermodynamischen Gleichgewicht? Stellt sich nicht das thermodynamische Gleichgewicht bei jeder Änderung äußerer Parameter so schnell ein, dass Nichtgleichgewichtszustände gar keine Rolle spielen?

Durchaus nicht. Dass sich das Gleichgewicht nicht einstellt, kann zwei Ursachen haben:

Erstens: Die Dichte der wechselwirkenden Teilchen ist zu gering. Ein Beispiel ist die Atmosphäre der Erde in großer Höhe.

Zweitens: Die Dichte ist zwar hoch, aber die Teilchen wechselwirken nicht miteinander. Diese Erscheinung ist allgegenwärtig: Licht, das nicht schon mit einer bestimmten Temperatur erzeugt wurde, hat später keine Chance mehr von selbst ins thermodynamische Gleichgewicht zu kommen, es sei denn, es nimmt Hilfe in Anspruch – etwa das berühmte Plancksche Kohlestäubchen.

Ein Beispiel für Licht, das nicht im Gleichgewicht ist, ist das Licht, das wir von der Sonne bekommen. Die Voraussetzungen sind eigentlich günstig: Es wird erzeugt durch einen praktisch schwarzen Strahler. Und die Frequenzverteilung des Sonnenlichts, das hier bei uns ankommt, entspricht in recht guter Näherung der von Licht im thermodynamischen Gleichgewicht. Was aber gar nicht zum Gleichgewicht passt, ist die Winkelverteilung. Damit das Licht im thermodynamischen Gleichgewicht ist, müsste es isotrop verteilt sein, und das ist es ganz und gar nicht. So kommt es, dass der Zusammenhang zwischen Energie- und Entropiestrom für das Licht von der Sonne nicht

$$P = T \cdot I_S$$

ist, wie man es für einen Transport mit Licht im thermodynamischen Gleichgewicht erwarten würde, sondern es gilt:

$$P = (3/4) \cdot T \cdot I_S$$

wobei das T in dieser Gleichung die Temperatur der Sonnenoberfläche, und auch die des Lichts in der Sonne ist, aber eben nicht mehr die des Lichts, das uns interessiert, nämlich des Lichts, das hier auf der Erde ankommt.

Herkunft

Wohl die Tatsache, dass die Formel $S = k \ln W$ (oder $S = k \ln \Omega$) so emblematisch für die Entropie geworden ist, Abb. 1. (Ähnlich ging es Einstein's Gleichung $E = mc^2$.)

Die Formel (2) wird eher als Kuriosität wahrgenommen, oder auch als Maß für Datenmengen.

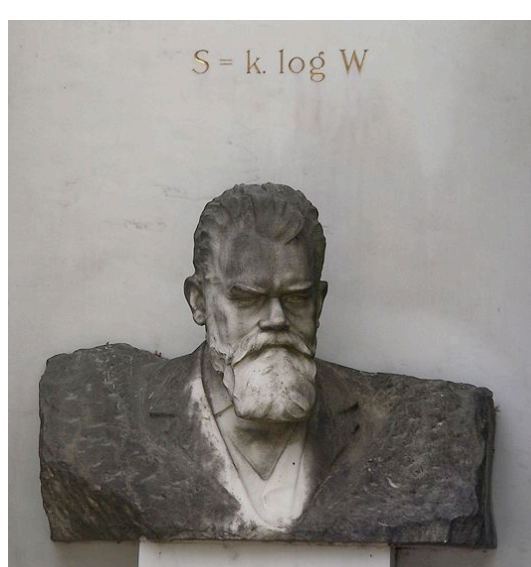
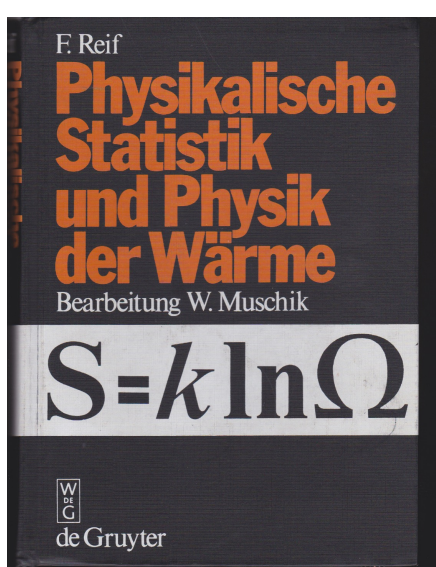


Abb. 1. Titelseite eines Lehrbuchs zur statistischen Thermodynamik; Boltzmanns Grab auf dem Wiener Zentralfriedhof

Entsorgung

1. Ich empfehle, sorgfältig mit der Sprache umzugehen, wenn man sich auf die Werte physikalischer Größen bezieht. Über extensive („mengenartige“) Größen kann und sollte man sprechen wie über einen Stoff: Ein System hat viel oder wenig oder gar keine Entropie (oder elektrische Ladung, Masse, Impuls). Der sprachliche Umgang von intensiven Größen ist ganz anders: eine Temperatur (ein elektrisches Potenzial, eine Geschwindigkeit) ist hoch oder niedrig, und im Fall von Temperatur und chemischem Potenzial kann es auch sein, dass ein System diese Größen gar nicht hat.

2. Man führt die Formel (2) für die Entropie ein, bevor man den (zwar häufig realisierten) Sonderfall des thermodynamischen Gleichgewichts behandelt. So sieht man, dass die Entropie eine viel allgemeinere Bedeutung hat als die Temperatur (und das chemische Potenzial, das wir hier nicht diskutiert haben).

3. Man muss mit Ungereimtheiten rechnen, wenn man Licht, das nicht der thermodynamischen Gleichgewichtsverteilung entspricht, einfach die Temperatur der Lichtquelle zuordnet.