

156 Die Entropiezunahme beim Mischen von Pfeffer und Salz

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der statistischen Einführung der Entropie betrachtet man gern Beispiele, bei denen die Wahrscheinlichkeiten der Zustände jedem gut bekannt sind, etwa das Mischen von Karten. Solche Systeme haben aber weder eine Temperatur, noch ein chemisches Potenzial. Sie sind daher für einen Zugang zur Entropie nicht gut geeignet.

Gegenstand

„Entropie kann sich ändern, ohne dass Wärme entsteht oder verschwindet (Pfeffer und Salz).“ [1]

Mängel

1. Zunächst ein sprachliches Problem: Wenn etwas entsteht, so war es vorher nicht da, und nachher ist es da; wenn etwas verschwindet, so war es vorher da und ist es nachher nicht mehr. Daher kann die Wärme Q der Physik, weder entstehen, noch verschwinden. So verhält es sich wenigstens, wenn man mit den Begriffen „Entstehen“ und „Verschwinden“ so umgeht, wie es allgemein üblich ist. Ich denke, es handelt sich hier nicht einfach um einen Ausrutscher des Autors [1], sondern um eine in der Physik recht verbreitete Nachlässigkeit. Man braucht sich nicht zu wundern, wenn Studenten, und erst recht Schüler, Probleme dabei haben, mit der so genannten Prozessgröße Q im Sinne der Physik richtig umzugehen.

2. In der statistischen Physik ist die Entropie durch die Gleichung

$$S = -k \sum_i p_i \ln p_i \quad (1)$$

definiert.

Sie kann angewendet werden auf eine beliebige diskrete Zufallsvariable X . p_i ist die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten des Wertes X_i .

Das Unspezifische dieser Definition macht einerseits ihre Eleganz aus; andererseits führt es aber auch zu Missverständnissen. Zur Berechnung der Entropie, braucht man nichts als eine Wahrscheinlichkeitsverteilung. Man muss dabei nur wissen was zwei verschiedene Zustände sind, aber man braucht nicht zu wissen, worin sich die Zustände unterscheiden, ja man braucht nicht einmal zu wissen, wie stark sie sich unterscheiden. Man kann die Entropie damit in die Reihe anderer Größen stellen, mit denen man statistische Verteilungen beschreibt: der Mittelwert, die Streuung und die höheren Momente einer Verteilung. Das bedeutet, dass man die Gleichung auf Situationen oder Systeme anwenden kann, die mit dem, was wir Thermodynamik nennen, nicht mehr viel zu tun haben.

So kann man eine Entropie auch für Systeme berechnen, die sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, in denen also weder eine Temperatur, noch ein chemisches Potenzial definiert ist. Ist das System außerdem noch so beschaffen, dass sich ein solches Gleichgewicht gar nicht einstellen kann, so verliert die durch (1) definierte Entropie ihre thermodynamische Bedeutung.

Trotzdem werden oft entsprechende Beispiele im Zusammenhang mit der Thermodynamik diskutiert. So berechnet man etwa die Entropiezunahme beim Mischen von Karten [2] oder man betrachtet, wie in unserem Zitat, die Entropiezunahme beim Mischen von Pfeffer und Salz. In beiden Fällen lässt sich keine Temperatur und kein chemisches Potenzial definieren, und es stellt sich auch bei beliebig langem Warten oder thermischer Aktivierung kein Zustand ein, für den diese Größen definiert sind. Die Entropie, die man berechnet, hat keine größere Bedeutung als die, die man nach Gleichung (1) etwa aus der Notenverteilung einer Klassenarbeit berechnen würde, wenigstens, solange man sich für die Thermodynamik der entsprechenden Systeme interessiert. Die Entropiebetrachtung bei diesen Systemen ist eine hübsche Spielerei, aber nicht mehr.

3. Wir vermuten, dass mit dem Pfeffer-und-Salz-Beispiel gezeigt werden sollte, dass sich beim Mischen trotz Entropiezunahme die Temperatur nicht erhöht. Normalerweise zeigt man das mit dem Gay-Lussac-Experiment. Man lässt ein Gas, das unter hohem Druck steht, ins Vakuum expandieren. Dabei nimmt die Entropie um ΔS zu. Wenn dem Gas diese Entropie ΔS zugeführt würde, ohne dass es sein Volumen vergrößert, so würde sich seine Temperatur deutlich messbar erhöhen. Bei der Gay-Lussac-Expansion bleibt diese Temperaturerhöhung aus.

Mit dem Pfeffer-und-Salz-Experiment kann man aber gar nicht entscheiden, ob eine solche Temperaturerhöhung stattfindet oder nicht. Die Entropiezunahme ΔS ist in diesem Fall etwa 10^{-23} mal die Ausgangsentropie [3]. Entsprechend gering wäre die Temperaturerhöhung, wenn ihr nicht auch noch unser Argument aus Punkt 2 im Wege stände. Das Experiment kann also darüber, ob sich die Temperatur erhöht oder nicht, keine Aussage machen.

Herkunft

Man verbindet mit der Entropie als makroskopischer Größe keine eigene Anschauung. Also klammert man sich an die statistische Deutung. Hier scheint es sich anzubieten, die Berechnung an Hand von Systemen zu erläutern, für deren Zustände die Wahrscheinlichkeiten bekannt oder leicht zu ermitteln sind, etwa Würfel und Kartenspiele, oder wie in unserem Fall Pfeffer und Salz.

Entsorgung

Wie andere physikalische Größen führe man die Entropie ein als Maß für eine bestimmte Eigenschaft eines Körpers oder physikalischen Systems. So wie die Masse das misst, was man als Trägheit bezeichnet, oder der Impuls ein Maß ist für das, was man Schwung nennt, so misst die Entropie das, was man als Inhalt an Wärme wahrnimmt. So kommt man schnell zu einem physikalisch gesunden Verständnis von Vorgängen unserer täglichen Erfahrung und von wichtigen technischen Anwendungen. Es ist wichtiger zu lernen, dass die Entropie beim Durchströmen einer Dampfturbine unverändert bleibt, als dass die Entropie beim Mischen von Pfeffer und Salz um 10^{-23} zunimmt.

Die mikroskopische Deutung der Entropie kann man später immer noch behandeln, genau so wie die der Temperatur, des elektrischen Widerstandes, des Reibungskoeffizienten oder auch der Masse.

[1] Der Satz entstammt einer Präsentation (Folie 9), die auf der Web-Site der Deutschen Physikalischen Gesellschaft veröffentlicht ist, und die offenbar die Meinung der Gutachter zum KPK wiedergibt.

http://www.dpg-physik.de/veroeffentlichung/stellungnahmen_gutachter/vortrag-meier.pdf

Er ist wahrscheinlich so zu verstehen: Beim Mischen von Pfeffer und Salz entsteht Entropie, aber es entsteht keine Wärme, denn wenn Wärme entstünde, müsste sich das in einer Temperaturerhöhung äußern. Eine Temperaturerhöhung stellt man aber nicht fest.

[2] *D. Meschede*, Gerthsen Physik, 21. Auflage, Springer Berlin, S. 244.

[3] *F. Herrmann, G. Bruno Schmid*: An analogy between information and energy, Eur. J. Phys. 7, 174-176 (1986)