

Entropie und Unordnung

Die Entropie S eines Körpers als Maß für die atomare Unordnung zu deuten, ist das am häufigsten benutzte Hilfsmittel, sich eine Vorstellung von dieser Größe zu machen. Da der aus der Umgangssprache herangezogene Begriff Unordnung naturgemäß unscharf und unbestimmt ist, gilt dies auch für die hierdurch erreichte Veranschaulichung der Entropie. Ziel des Beitrages ist es, zu zeigen, dass sich der landläufige Begriff, ohne ihn allzu sehr zu strapazieren, zu einem quantitativen Maß verschärfen lässt, so dass sich mit seiner Hilfe das Ausmaß der Unordnung sowohl in einem Kinderzimmer als auch in einem Atomverband ausdrücken lässt. Das Maß erweist sich bis auf einen Maßstabsfaktor als identisch mit dem für die Entropie, wie es in der statistischen Physik verwandt wird. Das muss nicht heißen, dass dieses Maß in allen Fällen leicht zu handhaben ist, sodass man etwa kurz vor dem Schlafengehen noch schnell die Unordnung auf seinem Nachttisch oder morgens beim Einpacken des Frühstücksbrot die Unordnung in seiner Aktentasche quantifizieren kann. Dies zu ermöglichen, so schön es wäre, ist hier nicht die Absicht.

1 Unordnungsmenge

Wie man an einer sich ausbreitenden Welle eine ganze Reihe von Merkmalen untersuchen kann wie Amplitude, Wellenlänge, Frequenz, Geschwindigkeit, Ausbreitungsrichtung usw., so gibt es auch bei der Unordnung verschiedene Aspekte, die man zahlenmäßig durch Größen erfassen und durch die man eine irgendwo vorhandene Unordnung kennzeichnen kann. Man kann etwa Maße für die Stärke, die Dichte, die Menge, die Reichweite der Unordnung einführen. Wir wollen uns nur mit einem einzigen dieser Aspekte befassen, nämlich dem der Menge. Ziel ist es dabei, eine Größe U zu definieren, die ein Maß für die Unordnungsmenge ist. Der Grund dafür, gerade diesen Aspekt herauszugreifen, ist einfach der, dass sich die Größe U als mit der Entropie nahe verwandt, wenn nicht gar als identisch mit ihr erweist. Ehe wir jedoch an die Konstruktion dieser Größe gehen, müssen wir uns klar machen, dass es überhaupt sinnvoll ist, von der Menge an Unordnung zu sprechen.

Betrachten wir hierzu irgendwelche Gegenstände unserer Umwelt oder unserer Vorstellungswelt, von denen wir sagen, sie seien mehr oder weniger geordnet oder ungeordnet: eine Wohnungseinrichtung, den Inhalt einer Schublade oder eines Bücherschranks oder, um ein physikalisches Beispiel zu nennen, die Atome in einem Gas oder in einem Kristall. Lässt man kleine Kinder in einer Wohnung spielen, dann ist es fast unvermeidlich, dass eine gewisse Unordnung entsteht. Je nachdem, wie lange die Kinder spielen oder wie aus-

gelassen sie sind, ist die entstehende Unordnung mehr oder weniger groß, wie wir sagen. Wir werden gleich sehen, dass die übliche Bezeichnung groß oder klein für die Unordnung nicht sehr treffend ist, weil hierin verschiedene Aspekte vermengt werden.

Um dies klar zu machen, denken wir uns ein Mietshaus mit vielen gleichartigen Wohnungen und in allen Wohnungen gleich viele, gleich brave Kinder. Dann entsteht in jeder Wohnung nach einiger Zeit eine ähnliche Unordnung. Offenbar ist aber in allen Wohnungen zusammen viel mehr Unordnung vorhanden als in einer alleine. Eine Putzfrau, die alle Wohnungen wieder aufräumen sollte, wird viele Male länger brauchen, um die alte Ordnung wiederherzustellen, wie für eine Wohnung alleine. Die Gesamtmenge an Unordnung ist gegenüber unserem ersten Beispiel gewachsen, obwohl die Unordnung lokal gleich groß geblieben ist.

Wir sehen, dass wir mindestens zwei Begriffe brauchen, um die Unordnung zu beschreiben. Sie ist in einer Hinsicht gewachsen, nämlich in der insgesamt vorhandenen Menge, in einer anderen Hinsicht gleich geblieben, nämlich in der Menge der Unordnung je Wohnung.

2 Additivität der Unordnung

Betrachten wir zur Verdeutlichung noch ein zweites Beispiel, das vielleicht noch anschaulicher ist als das erste, eine Reihe von Streichholzstapeln (Abb. 1). Ohne viel zu überlegen, würden wir sagen, dass die Unordnung in jedem der Stapel etwa gleich ist:

$$U(A) \approx U(B) \approx U(C) \approx \dots$$

Es liegt ferner nahe, anzunehmen, dass die Unordnung in zwei, drei ... n Stapeln zusammen zwei-, drei- ... n -mal so groß ist, wie in einem alleine. Man würde ja n -mal so lange brauchen, um die Streichhölzer in n Stapeln wieder genau in Reih und Glied zu bringen als bei einem Stapel. Da wir noch kein Maß für die Menge der Unordnung festgelegt haben, steht es uns frei, die-

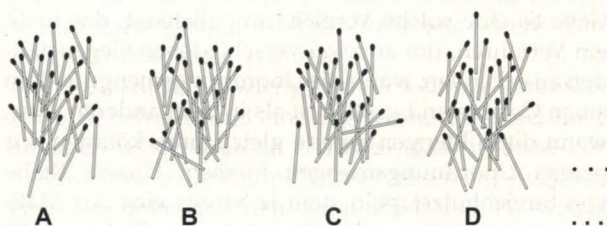


Abb. 1. Jeder Streichholzstapel verkörpert eine gewisse Unordnungsmenge.

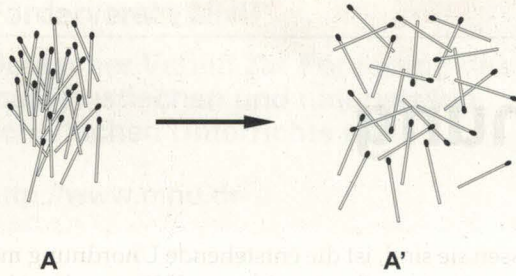


Abb. 2. Die Unordnungsmenge U in einem Streichholzstapel wächst offenbar, wenn man die Hölzer zerstreut. Wann sich aber U gerade verdoppelt oder verdreifacht hat, ist nach dem Augenschein schwer zu entscheiden.

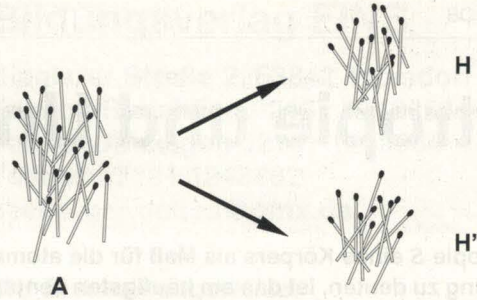


Abb. 3. Gedachte Aufteilung eines Streichholzstapels A in zwei neue Stapel H und H' , deren Unordnung untereinander gleich und zusammen gleich der Unordnung im Ausgangsstapel ist.

ses Maß so einzurichten, dass es sich, so wie besprochen, additiv verhält.

Wir können die Additivität auch als Forderung aufstellen, die unsere Größe U erfüllen muss, wenn sie ein Maß für das sein soll, was wir Unordnungsmenge nennen wollen. In Kurzform geschrieben, lautet diese Forderung

$$U(A \cup B) = U(A) + U(B). \quad (1)$$

$A \cup B$ bezeichnet den durch die gedachte Zusammenfassung von A und B gebildeten Stapel. Wir setzen dabei voraus, dass A und B , wie in Bild 1 dargestellt, getrennte Stapel sind und nicht etwa überlappende Teile desselben Stapels, eine Bedingung, die wir durch die Schreibweise $A \cap B = \emptyset$ versinnbildlichen könnten.

3 Gleichheit der Unordnung

Wir haben einfach nach Augenschein geschlossen, dass die Unordnung in allen unseren Streichholzstapeln etwa gleich ist. Das schien uns zulässig, weil die Gegenstände sich ähneln. Wir glauben aus dem gleichartigen Aussehen auch auf die Ähnlichkeit der anderen Merkmale schließen zu dürfen. Aber das ändert sich, wenn diese Ähnlichkeit verschwindet. Schon wenn wir die Unordnung in einem der Stapel vermehren, indem wir ihn mehr und mehr durcheinanderbringen (Abb. 2), wird es schwierig, die Unordnungsmengen zu vergleichen. Wir sind zwar überzeugt davon, dass die Unordnungsmenge wächst, wann sie aber zwei- oder dreimal so groß geworden ist, das heißt, wann die Menge im ersten Stapel gleich der Menge der Unordnung in zwei oder drei unveränderten Stapeln zusammen geworden ist, das ist nach dem Augenschein kaum zu entscheiden.

Gäbe es eine solche Vergleichsmöglichkeit, das heißt ein Verfahren, um an zwei verschiedenen Gegenständen zu erkennen, wann die Unordnungsmenge in dem einen Gegenstand größer ist als in dem anderen, bzw. wann diese Mengen gerade gleich sind, könnten wir bereits Unordnungsmengen messen. Unsere Reihe von Streichholzstapeln stellt ja bereits eine Art Maßstab dar mit einer grob äquidistanten Teilung. Mit dem hypothetischen Vergleichsverfahren könnten wir die Gleichteiligkeit überprüfen und verbessern.

Es bietet sich an, die Unordnungsmenge in einem einzelnen Stapel, etwa dem Stapel A , als Einheit zu verwenden. Das gedachte Vergleichsverfahren würde es auch ermöglichen, den Maßstab nach Belieben zu unterteilen. Um etwa die Einheit $U(A)$ zu halbieren, müssten wir zwei Stapel H und H' suchen (Abb. 3), die untereinander gleiche Unordnungsmengen verkörpern, $U(H) = U(H')$, und deren Unordnung zusammen der Einheit entspricht, $U(H \cup H') = U(A)$. Es wäre dann $U(H) = \frac{1}{2}U(A)$. Ganz grob ließen sich die Stapel H und H' durch Halbierung von A gewinnen, wenn man die Lage der Hölzer in den Teilstapeln nicht wesentlich gegenüber ihrer Lage im Ausgangsstapel verändert.

Um eine irgendwo in einem Gegenstand vorhandene Unordnungsmenge U zu messen, wäre ein solcher Abschnitt unseres Maßstabes herauszusuchen, der gerade dieselbe Unordnungsmenge enthält wie dieser Gegenstand. Aus der Anzahl der Stapel in diesem Abschnitt ergäbe sich die Maßzahl für die gesuchte Größe U .

4 Schätzen von Unordnungen

Wir sehen, unsere ganze Messung steht und fällt mit dem Vergleichsverfahren. Offenbar haben wir keine große Mühe, Unordnungsmengen wenigstens ganz grob zu schätzen. Ein Blick in eine Wohnung genügt anscheinend, um sagen zu können, hier herrscht

- eine strenge Ordnung,
- eine freundliche Lässigkeit,
- ein kunterbuntes Durcheinander,
- oder ein haltloses Wirrwarr.

Es macht uns keine Mühe, noch verschiedene Zwischenstufen zu schätzen.

Woran erkennen wir eigentlich, ob mehr oder weniger Unordnung vorhanden ist? Hierzu kann man leicht einige Feststellungen machen. Ein Gegenstand, der sich nicht verändern lässt, der nur in einem Zustand vorkommt, kann nicht in Unordnung geraten. Anders gesagt, damit überhaupt Unordnung in einem Gegenstand entstehen kann, muss er verschiedene Zustände annehmen können. Aber das allein genügt nicht. Die Zustände müssen überdies zufällig sein. Jeder einzel-

ne Zustand für sich kann im Prinzip eine gewollte Ordnung darstellen.

Denken wir an ein Bühnenbild, das ein unaufgeräumtes Zimmer darstellen soll. Stühle, Geschirr, Bücher, Kissen liegen wahllos herum, einige Spielkarten liegen auf dem Boden, eine Blumenvase ist umgestürzt. Und trotzdem kann dieses Bühnenbild streng geordnet sein, indem die Verteilung und Anordnung der Einrichtungsgegenstände genau festgelegt ist, etwa um einen bestimmten Handlungsablauf zu ermöglichen. Es könnte aber auch sein, dass es gar nicht besonders darauf ankommt, wie die Dinge verteilt sind, dass das Bühnenbild tatsächlich in einem ziemlichen Ausmaß ungeordnet ist. Wie könnten wir in einem solchen Falle entscheiden, ob viel oder wenig Unordnung vorhanden ist? Eine einfache Möglichkeit wäre, sich das Bühnenbild bei mehreren Vorstellungen hintereinander anzusehen und zu prüfen, in welchem Umfange es seinen Zustand wechselt. Erkennen wir keine Veränderung, erscheint uns das Bühnenbild immer in demselben Zustand, werden wir die Unordnung als klein ansehen. Je vielfältiger die Variationen, desto weniger geordnet erscheint uns das Bild.

5 Vergleichsverfahren

Diese Überlegung legt folgende Festsetzung nahe: Die Unordnungsmenge in einem Gegenstand A ist größer als diejenige in einem Gegenstand B, wenn die Zahl $W(A)$ der Zustände, die A zufällig annimmt, größer ist als die Zahl $W(B)$ der zufälligen Zustände von B; die Unordnungsmengen sind gleich, wenn die Zustandszahlen gleich sind:

$$U(A) > U(B) \text{ wenn } W(A) > W(B). \quad (2)$$

Hierzu zwei Bemerkungen:

- a) Es liegt nahe, dass man bei der Bewertung der Unordnung gar nicht alle denkbaren Zustände berücksichtigt, sondern nur die für uns unterscheidbaren. Ein Übergang von einem Zustand in einen für uns ununterscheidbaren schafft keine erkennbare Unordnung. Diese plausible Einschränkung hat überdies den Vorteil, dass sich die Zahl der zu berücksichtigenden Zustände drastisch verringert und sich die Auswertung damit stark vereinfacht.
- b) Wir unterstellen zunächst, dass alle in Frage kommenden Zustände gleichberechtigt sind, also alle etwa gleich häufig auftreten. Was sich ändert, wenn diese Bedingung nicht mehr gelten sollte, besprechen wir später.

Unsere beiden Forderungen (1) und (2) legen einen Zusammenhang zwischen U und W fest, der kaum noch Spielraum für irgendeine Willkür offen lässt. Wenn man noch eine Einheit für U vereinbart, liegen die Werte von U fest. Die Größe U wäre folglich definiert. Um das einzusehen, wollen wir uns die Folgen aus den beiden Forderungen genauer überlegen. Offenbar besagt (2), dass U von keinem weiteren Merkmal der Gegenstände abhängen kann als von W , das heißt

$$U = f(W). \quad (3)$$

Unsere Forderung (1) verlangt für die Funktion f die Erfüllung einer ganz bestimmten Gleichung. Wenn wir nämlich W für die beiden Gegenstände A und B einzeln kennen, ist uns auch W für A und B zusammen bekannt:

$$W(A \cup B) = W(A) \cdot W(B) \quad (4)$$

da jeder Zustand von A mit jedem Zustand von B zu einem neuen Zustand von $A \cup B$ kombiniert werden kann. Setzen wir dies unter Berücksichtigung der Gleichung (3) in die Gleichung (1) ein, so folgt

$$f(W(A) \cdot W(B)) = f(W(A)) + f(W(B)).$$

Wenn wir der Übersichtlichkeit halber $W(A) = x$ und $W(B) = y$ setzen, nimmt die Gleichung die Gestalt an:

$$f(x \cdot y) = f(x) + f(y), \quad x, y > 0. \quad (5)$$

Für f kommen also nur Funktionen in Frage, die diese Gleichung erfüllen. Lassen wir nur stetige reelle Funktionen zu, dann bleiben nur die Logarithmusfunktionen übrig, wobei die Basis a beliebig gewählt werden kann:

$$f(W) = \log_a W = \frac{1}{\ln a} \ln W.$$

Mit der Abkürzung $k = 1/\ln a$ und $f(W) = U$ gemäß Gleichung (3) erhalten wir schließlich

$$U = k \ln W. \quad (6)$$

Da aufgrund der Forderung (2) eine einsinnig wachsende Funktion sein muss, ist die Konstante $k > 0$ zu wählen, wobei wir über ihren Wert sonst noch frei verfügen können.

6 Ungleiche Wahrscheinlichkeiten

Wir haben eine wohlbekannt Formel erhalten, die schon erahnen lässt, dass der Zusammenhang zwischen den Begriffen Unordnung und Entropie enger ist, als man üblicherweise vermutet, wenn man diese Vorstellung aus dem Alltagsleben zur Veranschaulichung der Entropie heranzieht. Trotzdem ist das Ergebnis nicht ganz befriedigend, da die Voraussetzungen, unter denen wir es hergeleitet haben, unnötig speziell sind. Hier stört insbesondere die Annahme, dass alle in Betracht gezogenen Zustände gleichberechtigt sein sollten, das heißt, dass sie unter den betrachteten Umständen gleichwahrscheinlich sein sollten. Diese Voraussetzung ist nur selten erfüllt. Die Wahrscheinlichkeit der Zustände streut in der Regel über einem weiten Bereich, von sehr häufigen bis zu äußerst seltenen, sodass es kein klares Kriterium dafür gibt, an welcher Stelle wir unsere Zählung von W abbrechen müssen.

Nun ist es nicht schwierig, sich von dieser Voraussetzung zu befreien und eine allgemeinere Formel für U anzugeben. Wir werden erwarten, dass in diese Formel irgendwie die Wahrscheinlichkeiten der Zustände eingehen müssen. Man kann die Größe W , welche die Anzahl gleichwahrscheinlicher Zustände darstellt, ganz einfach durch eine Wahrscheinlichkeit ersetzen. W^{-1} ist nämlich die Wahrscheinlichkeit dafür,

dass ein bestimmter Zustand i unter den W hier in Frage kommenden zufällig auftritt:

$$p_i = W^{-1}. \quad (7)$$

Unsere Formel bleibt also richtig, wenn wir einfach W durch p_i^{-1} ersetzen:

$$U = -k \ln p_i.$$

Wir können irgendeinen der Zustände i herausgreifen und mit Hilfe seiner Wahrscheinlichkeit p_i allein die Unordnungsmenge berechnen, da ja alle p_i gleich sein sollten. Wäre diese Bedingung nicht erfüllt, bekämen wir lauter verschiedene Werte:

$$U_i = -k \ln p_i. \quad (8)$$

Das Ergebnis ist unbrauchbar, da wir nur einen einzigen Wert als Maß für die Unordnungsmenge wollen. Es liegt nahe, den Mittelwert zu bilden. Es fragt sich nur, wie das genau geschehen soll.

Dafür liefert die Statistik wohlbekannte Vorbilder. Betrachten wir etwa ein System, das in Zuständen i verschiedener Geschwindigkeit v_i oder Energie E_i oder Teilchenzahl N_i usw. vorkommen kann. In einem solchen Fall benutzt man als Mittelwerte $v, E, N \dots$ dieser Größen die so genannten Erwartungswerte. Bei dieser Art der Mittelung werden die möglichen Einzelwerte $v_i, E_i, N_i \dots$ nicht gleichmäßig berücksichtigt, sondern nach ihrer Häufigkeit h_i gewichtet:

$$v = \frac{\sum h_i v_i}{\sum h_i}, \quad E = \frac{\sum h_i E_i}{\sum h_i}, \quad N = \frac{\sum h_i N_i}{\sum h_i} \dots$$

Da man die relativen Häufigkeiten mit den Wahrscheinlichkeiten p_i gleichsetzen kann, $h_i / \sum h_i = p_i$, können wir kürzer schreiben:

$$v = \sum p_i v_i, \quad E = \sum p_i E_i, \quad N = \sum p_i N_i \dots$$

Es liegt nahe, auch die Unordnungswerte U_i nach demselben Muster zu mitteln, da sie im Sinne der mathematischen Statistik – nicht anders als die $v_i, E_i, N_i \dots$ – die Werte einer Zufallsgröße darstellen:

$$U = \sum p_i U_i.$$

Mit U_i aus Gleichung (8) erhalten wir schließlich

$$U = -k \cdot \sum p_i \ln p_i. \quad (9)$$

Die Gleichung (6) ist ein Sonderfall von (9). Denn wenn wir $p_i = W^{-1}$ aus Gleichung (7) in (9) einsetzen, ergibt sich wieder Gleichung (6):

$$U = -k \sum_{i=1}^W W^{-1} \ln W^{-1} = -k W^{-1} \ln W^{-1} \sum_{i=1}^W 1 = k \ln W.$$

7 Entropiegleichung

Was haben wir gewonnen? Mindestens eine ihrer Form nach sehr bekannte Gleichung, die so genannte

Boltzmann-Shannon'sche Entropiegleichung. U wird also formal genau so berechnet, wie man in der statistischen Physik die Entropie bestimmt (oder in der Informatik die Information oder Datenmenge). Daher scheint der Schluss berechtigt, dass der Begriff Unordnungsmenge, so wie wir ihn jetzt herauspräpariert haben, ein brauchbares Bild für das liefert, was in der Physik Entropie heißt. Das lässt erwarten, dass wir uns mit Hilfe dieses Bildes als Leitfaden schneller orientieren können,

- so dass sich etwa die zu benutzenden Ansätze und Formeln leichter finden lassen,
- dass wir die berechenbaren Ergebnisse in einem gewissen Umfang qualitativ vorausschauen können,
- dass wir, wenn wir durch Rechnung zu irgendwelchen Werten gelangt sind, diese Werte auch beurteilen können.

Greifen wir ein Beispiel hierzu heraus. Entropien nach Gleichung (9) zu berechnen, erscheint auf den ersten Blick wegen der Vielzahl der zu beachtenden Zustände nicht gerade einfach. Man bedenke aber, dass die Gleichung schlicht einen statistischen Mittelwert beschreibt und dass es zu seiner Berechnung genügt, eine kleine Schar repräsentativer Fälle herauszugreifen. Zur Abschätzung reicht oft schon ein einziger geschickt gewählter Fall. Um seltene Einzelfälle braucht man sich überhaupt nicht zu kümmern. Natürlich ist nicht zu erwarten, dass es uns auf Anhieb und ohne Übung gelingen wird, dass nötige Gespür dafür zu entwickeln.

Wir wollen hier unsere Überlegungen abbrechen, weil die Anwendung der gewonnenen Gleichung bekannten Mustern folgen kann. Natürlich bleiben noch eine Reihe von Fragen offen:

- Was etwa sind die unterscheidbaren Zustände im Sinne unserer Unordnungsdefinition im Falle eines Atoms oder Moleküls oder einer Gesamtheit gleicher Teilchen dieser Art?
- Was dann, wenn ein Molekül kreiselt oder schwingt oder ein Atom in ein Kristallgitter eingebaut ist?
- Wenn man die möglichen Zustände kennt, wie erhält man deren Wahrscheinlichkeiten?

Aber das alles gehört bereits zu anderen wichtigen Themenkreisen, die wir hier nicht mehr erörtern wollen.

8 Ausblick

Unser Bild von der Unordnung ist noch recht bescheiden, es ist global und stationär. Die Unordnung eines Systems hat einen Wert, und der ist zeitlich konstant. Nun kann man sich ausgedehnte Systeme in Untersysteme zerlegt denken, deren Unordnung man berechnen kann. Wenn ein solches Teilsystem Energie an ein anderes verliert, nimmt die Unordnung im ersten gewöhnlich ab und im zweiten zu. Die Unordnung lässt sich zusammen mit der Energie verlagern, könnten wir sagen. In der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse wird die Entropie S als eine Größe behandelt, der man eine räumliche Dichte, Stromdichte und eine

– nie negative – Erzeugungsdichte zuschreiben kann. Anders gesagt, man kann sich die Entropie in dieser Theorie als ein räumlich verteiltes, fließfähiges, erzeugbares, aber unzerstörbares Etwas denken. Auch auf diesen weiter gefassten Begriff der Entropie ist die Deutung als Menge an atomarer Unordnung übertragbar [1].

Die lokale Größe Temperatur T beschreibt einen anderen Aspekt der Unordnung, die lokale Stärke der Unruhe oder Gestörtheit einer atomaren Ordnung. Am auffälligsten äußert sich eine Zunahme der Temperatur in einem Zuwachs der Teilchengeschwindigkeiten, wenngleich das auch nicht immer zutrifft (etwa bei reinen Spinsystemen nicht). Wie Unordnungsstärke S , Unordnungsstärke T und Energie E zusammenhängen und zusammenwirken ist ein interessantes Thema, das einer ausgiebigeren Behand-

lung wert ist, nicht nur einer beiläufigen Erwähnung in einem Schlusssatz.

Literatur

- [1] G. JOB: Entropie aus molekularkinetischer Sicht. – MNU 37 (1984) 459–467.

Dr. GEORG JOB geb. 1936, Universität Hamburg, Institut für Physikalische Chemie, Bundesstr. 45, 20146 Hamburg, georg.job@gmx.de, www.job-stiftung.de, lehrte im Fachbereich Chemie an der Universität Hamburg (1970–2001), war Gastdozent an der Universität Karlsruhe (1979–1980) und an der Tongji-Universität (1983) Shanghai. Arbeitsgebiet: allgemeine, chemische, irreversible und statistische Thermodynamik. Er ist Autor der Bücher »Neudarstellung der Wärmelehre« (1972) und »Altlasten der Physik« (2002) (zusammen mit F. HERRMANN). ■