

BOLTZMANN-VERTEILUNG UND MASSENWIRKUNGSGESETZ

Friedrich Karl Schmidt

51766 Engelskirchen, Saure Wiese 9

Email : EFKASCH@aol.com

(Eingegangen: 10.06.2003; Angenommen: 10.01.2004)

Kurzfassung

Der Beitrag enthält eine Darstellung, die das Gewinnen von Boltzmann -Verteilung und Massenwirkungsgesetz aus einem Ansatz ermöglicht. Die Ableitung der Gesetze beruht auf einer leicht durchschaubaren Entropiebilanz und sollte in dieser Form auch an Schüler vermittelt werden können. Die verwendeten Formeln aus der Kombinatorik können im Bedarfsfall relativ leicht durch Abzählen der Realisierungsmöglichkeiten erhalten und deshalb auch auf Basis von Sekundarstufe I - Mathematik verstanden werden.

1.Entropie und Wahrscheinlichkeit

Die Tendenz des universellen Geschehens kann mit der Entropie oder der statistischen Wahrscheinlichkeit beschrieben werden, die ihrerseits durch die Zahl der unterscheidbaren Mikrozustände bestimmt ist. Kollektive Systeme mit hinreichend großen Teilchenzahlen streben nach einem Zustand maximaler Entropie, der statistisch betrachtet einer Verteilung entspricht, die sich durch die größte Zahl an Realisierungsmöglichkeiten in Bezug auf die unterscheidbaren Einzelzustände auszeichnet.

Die Entropie eines Systems ergibt sich aus den Entropien der Teilsysteme durch Addition, während die entsprechende Vereinigung der Wahrscheinlichkeiten durch multiplikative Verknüpfung erfolgt.

In Kasten 1 ist dargestellt, wie man unter dieser Gegebenheit die logarithmische Abhängigkeit der Entropie S von der Zahl der Mikrozustände Ω ableiten und die Beziehung $S = k \ln \Omega$ erhalten kann.

Zusammenhang zwischen der Entropie S und der Zahl der Mikrozustände Ω

Die Relation zwischen der Entropie S und der Zahl der Mikrozustände Ω eines Systems folgt aus der additiven Verknüpfung der Entropiewerte und der multiplikativen Verknüpfung der Zahl der Mikrozustände. So gilt für die Vereinigung von zwei Teilsystemen

$$S_1 + S_2 = S \quad \text{bzw.} \quad \Omega_1 \cdot \Omega_2 = \Omega \quad , \text{ so dass für } S = f(\Omega) \text{ gilt :}$$

$$S = S_1 + S_2 = f(\Omega_1) + f(\Omega_2) = f(\Omega) = f(\Omega_1) \cdot f(\Omega_2)$$

Nur Logarithmus- Funktionen erfüllen die Funktionalgleichung $f(\Omega_1) + f(\Omega_2) = f(\Omega_1) \cdot f(\Omega_2)$

So folgt :

$$S = f(\Omega) = k \ln \Omega .$$

Die Ableitung ergibt k als noch unbestimmte Proportionalitätskonstante. Die Entropieänderung bei der Volumenexpansion eines idealen Gases, einmal aus der Volumenarbeit und einmal mit dem statistischen Ansatz berechnet, zeigt beim Koeffizientenvergleich, dass es sich bei der Proportionalitätskonstanten um die BOLTZMANN – Konstante handelt, die mit der AVOGADRO – Konstanten multipliziert die Gaskonstante $R = k \cdot N_A$ ergibt.

Kasten 1 : Der statistische Entropiebegriff

2. Statistische Grundlagen mit Würfel und Schachbrett

Um die Begriffe Wahrscheinlichkeit, Realisierungsmöglichkeiten, Mikrozustände und Makrozustand zu veranschaulichen, sind Würfelspiele und Schachbrett geeignete Medien.

Wirft man mit mehreren Würfeln gleichzeitig, so entspricht die auf einen Würfel angezeigte Augenzahl einem Mikrozustand, die Menge aller Augenzahlen der Gesamtheit aller Würfel, dem Makrozustand. Um den Zusammenhang zwischen der Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten und der Wahrscheinlichkeit zu erörtern, empfiehlt sich das Beispiel einer Kindergesellschaft, bei der zwölf Kinder mit zwei Würfeln spielen. Jedes Kind erhält einen Punkt, wenn die ihm zugeordnete Gewinnzahl geworfen wird. Es dauert eine Weile, bis die Kinder merken, warum man mit den Gewinnzahlen 2 und 12 auf Dauer immer verliert, während man mit der Zahl 7 zwangsläufig gewinnt. Bei hinreichend langer Spieldauer konvergieren die den Gewinnzahlen 2, 12 und 7 entsprechenden Punktezahlen gegen das Verhältnis $1:1:6$, weil sich Augenzahlen 2 und 12 nur aus jeweils einer, die Zahl 7 aber aus sechs Ziffernkombinationen der beiden Würfel realisieren lässt. Selbst die Zahl 3, für die es hier nur die Summandenzerlegung $(1|2)$ gibt verspricht eine doppelt so große Gewinnchance wie die Gewinnzahlen 2 oder 12, da der "Mikrozustand" $(2|1)$ eine zweite Realisierungsmöglichkeit darstellt. Was bei einem einzigen Wurf nur eine bessere oder schlechtere Chance bedeutet, wächst sich mit zunehmender Zahl von Würfeln über die berühmte "an Sicherheit grenzende Wahrscheinlichkeit" bis hin zur "totsicheren Sache" mit verschwindendem Risiko aus.

Um eine Figur auf einem der Felder eines Schachbretts zu platzieren, gibt es bekanntlich 64 verschiedene Möglichkeiten, so dass die Wahrscheinlichkeit, dass ein bestimmtes Feld getroffen wird $1:64$ beträgt, weil dies genau einer der insgesamt 64 Realisierungsmöglichkeiten entspricht. Bei der Auswahl der Figur ist die Chance, einen der Könige zu erwischen, $2:32$, weil zwei von den insgesamt 32 Figuren Könige sind. Es ist leicht einzusehen, dass das wahllose Herausgreifen und Platzieren einer Figur mit einer Wahrscheinlichkeit von $(2:32) \cdot (1:64) = 1:512$ dazu führt, dass eine der Königsfiguren auf einem bestimmten Feld zu stehen kommt. So ist dann auch leicht zu verstehen, dass

die Chance, die Wahrscheinlichkeit, dass ein bestimmtes Ereignis eintritt, ein bestimmter Zustand erreicht wird, durch das Verhältnis der zu diesem Zustand führenden Realisierungsmöglichkeiten zur Gesamtzahl aller Möglichkeiten gegeben ist. Voraussetzung dabei ist, dass jede der einzelnen Möglichkeiten, der Mikrozustände mit gleicher Wahrscheinlichkeit eintritt. So muss z.B. sowohl bei der Auswahl der Figuren, wie auch bei deren Platzierung auf dem Brett jede Willkür genauso ausgeschlossen sein, wie jede andere Art von Bevorzugung, bestehe sie auch nur darin, dass Größe oder Form einer Figur den Zugriff erleichtert oder erschwert.

Dass ein derart wahlloses Herausgreifen und Platzieren von Figuren mit "an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit" nicht dazu führen wird, dass die für den Beginn eines Schachspiels vorgeschriebene Aufstellung erreicht wird, ist evident. Immerhin gibt es mehr Konstellationen auf einem Schachbrett als Elementarteilchen im Universum.

Wenn N Teilchen auf eine gleich große Zahl von Plätzen zu verteilen sind, so gibt es für das erste Teilchen N Möglichkeiten der Platzierung, für das zweite noch $(N-1)$, das dritte $(N-2)$ usw., so dass sich aus der Kombination aller Realisierungsmöglichkeiten das Produkt aller natürlichen Zahlen von 1 bis N ergibt, das man bekanntlich mit $N!$ abkürzt und als "N-Fakultät" bezeichnet. Dieses Ergebnis trifft aber nur für den Fall zu, dass alle Teilchen voneinander unterscheidbar sind. Im Fall des Schachbretts kann man z.B. einen Platztausch zwischen den weißen Türmen oder den schwarzen Läufern vornehmen, ohne dass dabei ein anderes Figurenbild entstehen würde. Allgemein muß man deshalb die für unterscheidbare Teilchen erhaltene Zahl der Mikrozustände durch die Zahl der Vertauschungen dividieren, die nicht zu einer anderen Gesamtverteilung führen. Dies sind bei N_1 identischen Teilchen $N_1!$. Gibt es noch eine weitere Gruppe von sagen wir N_2 identischen Teilchen (*Mikrozuständen*), so reduziert sich die Zahl der Realisierungsmöglichkeiten Ω für das Gesamtbild (den *Makrozustand*), um einen weiteren Faktor $N_2!$, insgesamt also um das Produkt $(N_1! \cdot N_2!)$, so dass sich allgemein die folgende Beziehung ergibt :

$$\Omega = \frac{N!}{N_0! \cdot N_1! \cdot \dots \cdot N_i! \cdot \dots}$$

Für eine Anzahl von P Plätzen, von denen bei N Teilchen die Anzahl (P-N) unbesetzt bleibt und die bezüglich Ω (bemerkenswerter Weise !) wie ein Ensemble von untereinander gleichen Teilchen ergibt sich aus analogen Überlegungen die folgende Relation :

$$\Omega = \frac{P!}{N_0! \cdot N_1! \cdot \dots \cdot N_i! \cdot \dots \cdot (P-N)!}$$

Ob die N_0, N_1, \dots, N_i Teilchen an sich unterscheidbar sind oder durch die Zugehörigkeit zu verschiedenen Energieniveaus unterscheidbar geworden sind, ist statistisch gleichwertig.

3. Boltzmann-Verteilung und Massenwirkungsgesetz

Die exakte statistische Herleitung der Boltzmann-Verteilung ist mathematisch recht anspruchsvoll [1]. Insbesondere die Einführung der LAGRANGE – Parameter ist nicht für jeden leicht zu durchschauen.

Die Darstellung in Kasten 2 zeigt eine Alternative, mit der Boltzmann-Verteilung und Massenwirkungsgesetz aus einem Ansatz gewonnen werden können. Bei dieser Vorgehensweise erweist sich das Massenwirkungsgesetz als Sonderfall der statistischen Verteilung bei Änderung von Teilchenart und Teilchenzahl. Gleichzeitig tritt der Zusammenhang zwischen Energie und Entropie deutlicher hervor als bei der üblichen, stärker mathematisch geprägten Herangehensweise.

Ableitung von Boltzmann – Verteilung und Massenwirkungsgesetz

Um das Prinzip des Ableitungsganges zu zeigen, wird das Gleichgewicht zwischen Atomen A_i und zweiatomigen Molekülen M_i betrachtet : $2 A \longleftrightarrow M$

Die Indizes unterscheiden Teilchen in verschiedenen Anregungszuständen . Gleichgewichte mit anderer Stöchiometrie sind analog zu beschreiben.

Dem statistischen Gewicht G, ausgedrückt durch die Zahl der unterscheidbaren Mikrozustände Ω , entspricht der Entropieterm

$$S = k \cdot \ln G = k \cdot \ln \Omega = \frac{N!}{\prod N_i!} = \frac{N!}{(A_0! \cdot A_1! \cdot A_2! \cdot \dots \cdot A_j!) \cdot (M_0! \cdot M_1! \cdot M_2! \cdot \dots \cdot M_j!)}$$

Nach dem 2.Hauptsatz der Thermodynamik gehen alle realen Vorgänge mit einer Zunahme der Entropie einher. Dies gilt insbesondere für die thermische Anregung von Atomen und Molekülen. Beim isothermen Übergang in einen Zustand höherer Energie wird eine Energie $\Delta\varepsilon$ aus der Umgebung aufgenommen, deren Entropieäquivalent $\Delta S_E = \Delta\varepsilon/T$ durch eine Zunahme der Entropie im Teilchensystem mindestens kompensiert werden muss, im reversiblen Grenzfall des Gleichgewichts also gerade ausgeglichen wird. In Analogie dazu gehen Übergänge in Zustände niedrigerer Energie mit einer Entropieabnahme im Teilchensystem einher, die durch die Entropiezunahme der Umgebung wenigstens zu kompensieren ist, damit die Zustandsänderung im Einklang mit der Thermodynamik erfolgt. Gleichgewicht herrscht also genau dann, wenn die Entropieänderung insgesamt verschwindet, die Entropieänderungen im Teilchensystem und in der Umgebung also entgegengesetzt gleich sind.

BOLTZMANN- Verteilung : Übergang eines Atoms vom Grundzustand in den mit dem Index „K“ charakterisierten, angeregten Zustand. Die Zahl A_0 der Atome im Grundzustand vermindert sich um “1”, während sich die entsprechende Zahl A_K um “1” erhöht. Alle anderen Zahlen A_i und M_i bleiben gleich, auch die Gesamtzahl N aller Teilchen. Mit den für hinreichend große Zahlen geltenden Näherung

$$(N+1) \approx N \approx (N-1)$$

folgt nach Kürzen der identischen Faktoren :

$$\Delta S = \frac{\Delta\varepsilon}{T} + k \cdot \ln \frac{A_K}{A_0} = 0 \quad \Rightarrow \quad A_K = A_0 \cdot e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}$$

Die Verteilung zwischen den Molekülzuständen M_i ergibt sich in entsprechender Weise.

Massenwirkungsgesetz : Bei der Bildung eines Molekül aus zwei Atomen gemäß der Reaktionsgleichung $2 A \longrightarrow M$ vermindert sich die Zahl der Atome von A auf $(A - 2)$. Da sich die Zahl der Moleküle von M auf $(M+1)$ erhöht, vermindert sich die Gesamtzahl der Teilchen von N auf $(N - 1)$.

Mit der für große Teilchenzahlen geltenden Näherung

$$(N - 2) \approx (N - 1) \approx N \approx (N + 1)$$

folgt nach Kürzen der identischen Faktoren :

$$\Delta S = -\frac{\Delta \epsilon}{T} + k \cdot \ln \frac{N \cdot M}{A^2} = 0$$

Kürzen des Bruches im Argument des logarithmischen Terms durch den Faktor N^2 führt zur Substitution der Teilchenzahlen durch die entsprechenden Stoffmengenanteile $x(M)$, $x(A)$:

$$\Delta S = -\frac{\Delta \epsilon}{T} + k \cdot \ln \frac{x(M)}{x(A)^2} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\Delta \epsilon}{kT} = \frac{\Delta E}{RT} = k \cdot \ln \frac{x(M)}{x(A)^2}$$

Entlogarithmieren der Gleichung ergibt das Massenwirkungsgesetz in der auf Stoffmengenanteile bezogenen Form, :

$$\frac{x(A)^2}{x(M)} = e^{-\frac{\Delta E}{RT}} = e^{-\frac{\Delta G_0}{RT}} = K_x$$

Diskussion : Vereinigen sich mehrere Atome aus verschiedenen Zuständen zu Molekülen, so erhöht sich die Zahl der Faktoren im Massenwirkungsprodukt. Gleichzeitig tritt eine Summe verschiedener Energiewerte $\Delta \epsilon_i$ im Argument der Exponentialfunktion auf. Man kann in diesem Fall zu der einfachen Form zurückkehren, indem man sich vorstellt, dass alle Atome und Moleküle durch je einen Repräsentanten mittlerer Energie ersetzt werden. Die Repräsentanten treten dann in entsprechenden Potenzen auf. Durch Radizieren ergibt sich die übliche Form des Massenwirkungsgesetzes. Die Energie im Argument der Exponentialfunktion ergibt sich als arithmetisches Mittel aus den verschiedenen $\Delta \epsilon_i$.

Kasten 2 : Boltzmann-Verteilung und Massenwirkungsgesetz

Die Entropiebilanzen in Kasten 2 setzen voraus, dass sich freiwerdende Energie nach dem Prinzip maximaler Entropie verteilt, die transformierbare Energie also vollständig in ihr Entropieäquivalent überführt wird. Das Entsprechende gilt auch für aufgenommene Energie. Der Übergang in ein anderes Energieniveau ist partiell reversibel, wenn die ausgetauschte Energie nicht vollständig in das entsprechende Entropieäquivalent transformiert wird. Die Energie wird schließlich nicht allein schon dadurch "entropisch", dass irgend jemand ihren Wert durch die Temperatur dividiert¹⁾. So tritt im Exponenten der Gleichgewichtskonstanten immer genau diejenige Energie auf, die beim Austausch mit der Umgebung in das Entropieäquivalent überführt wird. Bei chemischen Reaktionen ist dies in der Regel nicht die Energiedifferenz zwischen Produkt und Edukt, die man mit bekanntlich mit $\Delta_R U$

bezeichnet, auch nicht die Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$, wie vielleicht vermutet werden könnte. Um die hier zutreffende Energie zu erhalten, sind von $\Delta_R U$ die Terme für die Volumenarbeit ($-p \Delta_R V$) und der Term $(T \Delta_R S)$ in Abzug zu bringen, weil die entsprechenden Energieanteile reversibel, d.h. ohne Entropieerzeugung mit der Umgebung ausgetauscht werden, wenn die Zustandsänderung isotherm und isobar erfolgt²⁾. Dies entspricht den Gegebenheiten von chemischen Reaktionen, die bei konstanter Temperatur und konstantem Druck ablaufen³⁾. Wird also außer $p \Delta_R V$ und $T \Delta_R S$ kein weiterer Anteil der Reaktionsenergie $\Delta_R U$ reversibel transformiert, so gilt unter

Beachtung des Vorzeichens für die bei der Reaktion erzeugte Entropie :

$$T \Delta S_E = -(\Delta_R U + p \Delta_R V - T \Delta_R S) = -\Delta_R G$$

In der Konsequenz dieser Überlegungen findet sich die freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ im Exponenten der Gleichgewichtskonstanten für isotherm und isobar ablaufende chemische Reaktionen. Dies allerdings auch nur dann, wenn nicht ein Teil der freien Reaktionsenthalpie in "arbeitsfähiger" Form erhalten bleibt, wie dies bei elektrochemisch geführten Reaktionen der Fall ist, wo die gewonnene, elektrische Energie nicht zur Entropieerzeugung beiträgt.

Warum im Exponenten der Gleichgewichtskonstanten der auf die Standardaktivitäten bezogene Wert der freien Reaktionsenthalpie $\Delta_R G_0$ und nicht etwa der für den Gleichgewichtszustand geltende Wert von $\Delta_R G$ steht, ist nur insofern plausibel, als der

Letztere mit dem Erreichen des Gleichgewichts "Null" wird. Eine ausführliche Diskussion dieses Aspekts würde den Rahmen dieses Beitrags sprengen, kann aber bei [2] angefordert werden.

Mit der in Kasten 2 dargestellten Ableitung erhält man die Gleichgewichtskonstante in Abhängigkeit von den Stoffmengenanteilen. In Kasten 3 wird gezeigt, wie man durch Umformen die übliche Form erhält, in der die Gleichgewichtskonstante in Abhängigkeit von den Stoffmengenkonzentrationen angegeben wird.

Massenwirkungsgesetz in der auf Stoffmengenkonzentrationen bezogenen Form

Bei der in Kasten 2 dargestellten Ableitung des Massenwirkungsgesetzes ergab sich die in der Thermodynamik übliche, auf Stoffmengenanteile bezogene Form:

$$\frac{x(A)^2}{x(M)} = e^{-\frac{\Delta E}{RT}} = e^{-\frac{\Delta G_0}{RT}} = K_x$$

Um die gebräuchlichere, auf die Stoffmengenkonzentrationen bezogene Form des Massenwirkungsgesetzes zu erhalten, ersetzt man die Teilchenzahlen N_i durch die Stoffmengen n_i und diese wiederum durch die Stoffmengenkonzentrationen c_i . Mit

$$N_i = n_i \cdot N = c_i \cdot V \cdot N$$

erhält man die auf Stoffmengenkonzentrationen bezogene Form des Massenwirkungsgesetzes :

$$\frac{c(A)^2}{c(M)} = \frac{n}{V} \cdot e^{-\frac{\Delta E}{n \cdot R \cdot T}} = e^{-\frac{\Delta G_0}{n \cdot R \cdot T}} = K_c$$

Kasten 3 : Formen des Massenwirkungsgesetzes

Bei den abschließenden Diskussionsbemerkungen in Kasten 2 wurde bereits kurz ausgeführt, wie bei der Zusammenfassung von Zuständen zu verfahren ist, wenn es z.B. auf relativ geringe Energieunterschiede zwischen verschiedenen Anregungszuständen einer Teilchensorte nicht ankommt. Eine solche Zusammenfassung wird insbesondere bei den Translationszuständen erforderlich, weil diese so zahlreich sind, dass nur sehr wenige überhaupt besetzt werden und eine Besetzung mit mehr als einem Teilchen so unwahrscheinlich ist, dass dieser Fall de facto ausgeschlossen werden kann. Diese Bedingungen sind im Gaszustand gegeben, wo die

Translationszustände eine weit größere Bedeutung haben, als dies bei kondensierten Phasen der Fall ist.

Deshalb wird in Kasten 4 eine Ableitung des Massenwirkungsgesetzes für den Zerfall eines zweiatomigen Moleküls in der Gasphase ausgeführt. Wenn hier von "Plätzen" gesprochen wird, so ist dies eine Konzession an die anschauliche Vorstellung, dass der überwiegende Teil eines Gasvolumens leer im Sinne der optischen Teilchenvorstellung ist, so dass es neben wenigen von Teilchen "besetzten Plätzen" es eine sehr viel größere Zahl von "freien Plätzen" gibt.

Das Massenwirkungsgesetz für den Molekülzerfall in der Gasphase

Die Zahl der freien Atome sei mit A, die Zahl der als zweiatomig angenommenen Moleküle sei M und die Zahl der Plätze sei mit P gegeben.. Dieser Konstellation entspricht die nachfolgend angegebene Entropie

$$S(T) = k \cdot \ln \frac{P!}{A! \cdot M! \cdot (P - A - M)!}$$

Der Zerfall eines Moleküls vergrößert die Entropie des Teilchensystems um $\Delta S(T)$:

$$\Delta S(T) = k \cdot \ln \frac{(M-1) \cdot (P-A-M)}{(A+2)(A+1)} \approx k \cdot \ln \frac{M \cdot P}{A^2}$$

Die Näherung rechtfertigt sich aus der Relation $P \gg A, M \gg 1$

Gleichzeitig nimmt der energetische Term der Entropie $S(E)$ um das Entropieäquivalent der Dissoziationse-
nergie ab, die bei der Molekülsplaltung aufgenommen wird und pro Teilchen $\Delta \epsilon = \Delta E/N$ beträgt :

$$\Delta S(E) = - \frac{\Delta E}{N \cdot T}$$

Gleichgewicht ist bei $\Delta S = \Delta S(T) + \Delta S(E) = 0$ erreicht, so dass folgt :

$$- \frac{\Delta E}{Nk \cdot T} = \ln \frac{A^2}{M \cdot P} \Leftrightarrow - \frac{\Delta E}{nR \cdot T} = \ln \frac{A^2}{M \cdot P}$$

Ersetzen der Teilchenzahlen A und P durch die Stoffmengenkonzentration c der AVOGADRO- Konstanten N_A :

$$N = n \cdot N_A = c \cdot V \cdot N_A$$

ergibt nach Kürzen der Brüche :

$$- \frac{\Delta E}{n \cdot R \cdot T} = \ln \frac{N_A \cdot V}{P} + \ln \frac{c(A)^2}{c(M)}$$

V/P ist das anteilige Volumen, das einem Platz entspricht. Dieses mit der AVOGADRO – Konstanten N_A multipliziert ergibt das molare Volumen, das gemäß dem Gesetz für ideale Gase durch RT/p ersetzt werden kann :

$$- \frac{\Delta E}{n \cdot R \cdot T} = \ln \frac{RT}{p} + \ln \frac{c(A)^2}{c(M)}$$

Die Umwandlung der logarithmischen Form führt zum Massenwirkungsgesetz in der üblichen der Exponentialform :

$$\boxed{\frac{c(A)^2}{c(M)} = \frac{p}{RT} e^{-\frac{\Delta E}{n \cdot R \cdot T}} = \frac{p}{RT} e^{-\frac{\Delta G_0}{n \cdot R \cdot T}} = K_C}$$

Kasten 4 : Dissoziationsgleichgewicht in der Gasphase

4. Molekülbildung im Brettspiel

Die Änderung des Entropiewerts bei der Molekülbildung lässt sich anschaulich überzeugend mit einem Damespiel demonstrieren. Um acht Steine auf den acht Feldern einer Zeile zu verteilen, gibt es $8! = 40320$ Möglichkeiten der Platzierung, wie sich leicht abzählen lässt : Für den ersten Stein 8, den zweiten 7, den dritten 6 usw. bis zum achten Stein,

für den nur noch ein Platz übrig ist. Da sich alle Platzierungsmöglichkeiten kombinieren lassen, ergeben sich insgesamt $8 \cdot 7 \cdot 6 \cdot 5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1 = 8!$ Möglichkeiten der Platzierung (Mikrozustände). Tatsächlich gibt es aber nur eine Möglichkeit für die gesamte Anordnung , den Makrozustand, wenn alle Steine von einer Farbe und damit gleich sind. Wie auch immer man die einzelnen Steine setzt, es

kommt immer die gleiche Konstellation heraus, weil die Rahmenbedingungen nur diese eine Möglichkeit zulassen. Mathematisch verifiziert sich dieser Sachverhalt in der Zahl von 8! Möglichkeiten, Steine untereinander zu vertauschen, ohne dass sich die Gesamtanordnung dabei ändert.

Um den Gaszustand zu simulieren, wäre es zweckmäßig, wenn die Zahl P der Felder ("Plätze") um mindestens einen Faktor 1000 größer wäre als die Zahl N der Steine ("Teilchen"). Andererseits ist es einfacher, mit kleinen Zahlen zu rechnen. So bleiben wir bei den acht Feldern, auf die wir jetzt 3 gleiche Steine verteilen wollen. Unter Berücksichtigung der zu identischen Gesamtanordnungen führenden Verteilungen ergeben sich

$$(8 \cdot 7 \cdot 6) : (3 \cdot 2 \cdot 1) = 8! : (3! \cdot 5!) = 56$$

verschiedene Konstellationen. Die Molekülbildung kann simuliert werden, indem man aus zwei Steinen eine Dame macht, so dass es für diese und den einen verbleibenden Stein ebenfalls 56 Platzierungsmöglichkeiten ergeben, wobei zu beachten ist, dass es sich bei der Dame und dem Stein um zwei a priori verschiedene Objekte handelt, deren Platztausch zu einer anderen Gesamtanordnung führt. So ergeben sich

$$8 \cdot 7 = 56$$

verschiedene Anordnungsmöglichkeiten auf den 8 Feldern einer Zeile für die Dame und den einen verbliebenen Stein. Wegen der gleichen Zahl von 56 Mikrozuständen wäre die auf diese Weise simulierte

Molekülbildung ebenso wahrscheinlich wie das Verbleiben der 3 freien Atome. Da aber bei der Molekülbildung Energie frei wird, entstehen weitere Verteilungsmöglichkeiten auf verschiedene Energiezustände, so zu sagen "Plätze" in Energieniveaus, die vorher unerreichbar waren und nun durch die frei gewordene Energie erreichbar geworden sind. Wenn man annimmt, dass die 8 "Raumplätze" der freien Atome von gleichem Energieniveau sind und durch die Molekülbildung ein Platz in einem höheren Energieniveau besetzt werden kann, so verdoppelt sich die Zahl der Realisierungsmöglichkeiten, weil es zu jedem der "Raumplätze" zwei Energiealternativen gibt. So verschiebt sich die Wahrscheinlichkeit zu Gunsten der Molekülbildung von

$$56 : 56 = 1 \quad \text{auf} \quad (2 \cdot 56) : 56 = 2$$

Tatsächlich ist die Bindungsenergie eines Moleküls um Zehnerpotenzen größer als die für die Besetzung der benachbarten Translationszustände erforderliche Energie, so dass die Zahl der zusätzlich erreichbaren "Energieplätze" bei nicht zu hohen Temperaturen erheblich zunimmt, was die Zahl der Mikrozustände gewaltig ansteigen lässt. So findet man bei niedrigen Temperaturen fast alle Atome als Moleküle gebunden, es sei denn, das Volumen ist so groß, die Zahl der "Raumplätze" so riesig, dass die vergrößerte Zahl der "Energieplätze" die Zahl der Mikrozustände weniger erhöht, als sich diese durch die mit der Molekülbildung einhergehende Abnahme der Teilchenzahl vermindert. Das Entsprechende gilt für hohe Temperaturen, wo die frei werdende Bindungsenergie deutlich niedriger ist als die molare thermische Energie von $\frac{1}{2} RT$ pro Freiheitsgrad bei Vollerregung desselben. Auch hier schafft der Molekülzerfall über die anwachsende Teilchenzahl mehr neue Realisierungsmöglichkeiten als das System dadurch einbüßt, dass weniger Energie zur Verteilung steht. So jedenfalls bei nicht zu hoher Teilchendichte.

5. Anmerkungen

¹⁾ Unter dem in der Fachsprache bis dato nicht üblichen Begriff der "Entropiesierung" einer Energie ("Dissipationsenergie") wird hier der total irreversible Übergang eines Energiebetrags in das der jeweiligen Temperatur entsprechende Entropieäquivalent verstanden, vereinfacht ausgedrückt, der Übergang von hochwertiger Energie in Wärme. Statistisch bedeutet dies eine an sich beliebige Umverteilung von Energie in eine Verteilung mit einer größeren Zahl von Realisierungsmöglichkeiten, gleichbedeutend mit einer höheren Wahrscheinlichkeit des Makrozustands.

²⁾ Die Reaktionsentropie $\Delta_R S$ wird nicht etwa im Verlauf einer Reaktion erzeugt. Sie ist bereits vor einer Reaktion vorhanden und wird lediglich zwischen Reaktionssystem und Umgebung ausgetauscht. Die Identifizierung von $\Delta_R S$ als der bei einer chemischen Reaktion erzeugte Entropie ist schlicht falsch [2].

³⁾ Eine Volumenverschiebung ist nur dann mit Entropieerzeugung verbunden, wenn diese einem Druckgefälle folgt. Für die – maximal, d.h. im

“Vergeudungsfall” total irreversibler Prozessführung – erzeugte Entropie gilt

$$T\Delta S(\text{erz.}) = (p_2 - p_1) \Delta V$$

was nur bei $p_2 > p_1$ zu einer Erzeugung führt, andernfalls aber einen Verbrauch zur Folge hat, so dass dies nur in Kombination mit einem Teilprozess möglich ist, der diesen Entropieverbrauch überkompensiert. Das Entsprechende gilt für den Entropieaustausch, der ohne Inanspruchnahme von Fremdenergie immer dem Temperaturgefälle folgt,

so dass der Term $T\Delta_R S$ ebenso wie $p\Delta_R V$ nicht zur Entropieerzeugung beitragen und demzufolge auch ohne Einfluss auf den Reaktionsantrieb sind.

6. Literatur

- [1] K.SCHÄFER : Statistische Theorie der Materie, Band 1, Verlag Vandenhoeck & Rupprecht, Göttingen 1960, S. 5 – 11
- [2] Anforderung beim Autor unter der angegebenen Email – Adresse