

3.6. Die statistische Definition der Entropie

3.6.1. Die statistische Definition der Entropie

Die **Entropie** S wird von **Ludwig Boltzmann** um das Jahr 1880 auf völlig neuartige Weise ausgehend von der Statistik der Bewegungen kleinster Teilchen erklärt. Die statistische Definition geht vom **Teilchenmodell** aus und betrachtet ein System von N Teilchen in einem Volumen V mit der inneren Energie U . Der Zustand des Systems ist **stabil**, wenn über eine gegebene Zeitperiode nur sehr wenige **Abweichungen** von der **vorherrschenden** Anordnung oder **Verteilung** der Teilchen über das zur Verfügung stehende Volumen V und den zur Verfügung stehenden Energiebereich U auftreten. Da die Verteilung der Teilchen im Raum und hinsichtlich ihres Energiezustandes (in Form von Translations-, Rotations- oder Schwingungsenergie) **zufällig** ist, muss also die **relative Häufigkeit** oder (nach dem **Gesetz der großen Zahlen**) die **Wahrscheinlichkeit** der vorherrschenden Verteilung möglichst groß gegenüber der Wahrscheinlichkeit der übrigen Verteilungen sein. Verwendet man den **Laplace-Ansatz** mit Einzelereignissen, die alle die gleiche Wahrscheinlichkeit haben, so berechnet sich die Wahrscheinlichkeit der gewünschten Verteilung als

$$\begin{aligned} P(\text{vorherrschende Verteilung}) &= \frac{\text{Zahl der Ereignisse, bei denen die vorherrschende Verteilung eintritt}}{\text{Gesamtzahl der Ereignisse}} \\ &= \frac{\text{Zahl der Realisierungsmöglichkeiten für die vorherrschende Verteilung}}{\text{Gesamtzahl der Realisierungsmöglichkeiten}} \\ &= \frac{\Omega_G}{\Omega}. \end{aligned}$$

Die Zahl Ω_G der Realisierungsmöglichkeiten wird auch **statistisches Gewicht** der Verteilung genannt. Ein System ist **stabil**, wenn das statistische Gewicht der vorherrschenden Verteilung groß gegenüber den statistischen Gewichten der übrigen abweichenden Verteilungen ist. Die Entropie als Maß für die Stabilität eines Zustandes sollte umso größer werden, je stärker das statistische Gewicht der vorherrschenden Verteilung im Verhältnis zum bisherigen Wert zunimmt. Die **Änderung der Entropie** ist proportional zur **relativen**

Änderung des statistischen Gewichts: $dS \sim \frac{d\Omega_G}{\Omega_G}$. Um auf die gleiche **Einheit** J/K wie in der klassischen

Definition $dS = \frac{Q_{\text{rev}}}{T}$ zu kommen, setzt man die **Boltzmann-Konstante** $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K als

Proportionalitätsfaktor ein: $dS = k \cdot \frac{d\Omega_G}{\Omega_G}$. Für größere Änderungen summiert man in kleinen Schritten mit Hilfe

des Integrals: $\Delta S = \int_{\Omega_{G1}}^{\Omega_{G2}} \frac{k}{\Omega_G} d\Omega_G = [k \cdot \ln \Omega_G]_{\Omega_{G1}}^{\Omega_{G2}} = k \cdot \ln \left(\frac{\Omega_{G2}}{\Omega_{G1}} \right)$. Die nach dieser **statistischen** Definition

berechneten Werte für ΔS stimmen sehr gut überein mit den nach der **thermodynamischen** Definition $\Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T}$ **gemessenen** Werten.

Die statistische Definition der Entropie

Ein System aus N Teilchen mit dem Volumen V und der inneren Energie U hat beim Übergang vom Zustand 1 zum Zustand 2 die Entropieänderung $\Delta S = k \cdot \ln \left(\frac{\Omega_{G2}}{\Omega_{G1}} \right)$, wobei Ω_{G1} und Ω_{G2} die Zahlen der Realisierungsmöglichkeiten (die **statistischen Gewichte**) der vorherrschenden Verteilungen der N Teilchen über das Volumen V und die durch die innere Energie U vorgegebenen Energiestufen in den Zuständen 1 und 2 sind.

Wenn Ω_{GV} das statistische Gewicht der vorherrschenden Verteilung über das Volumen V und Ω_{GT} das statistische Gewicht über die durch die innere Energie U bzw. die Temperatur T vorgegebenen Energiezustände sind, so lässt sich jede Volumenverteilung mit jeder Energieverteilung kombinieren, so dass das statistische Gewicht der vorherrschenden Verteilung $\Omega_G = \Omega_{GV} \cdot \Omega_{GT}$ ist. Entsprechend setzt sich die Entropieänderung aus

$$\begin{aligned} &\text{einem **volumenabhängigen Teil** } \Delta S_V \text{ und einem **temperaturabhängigen Teil** } \Delta S_T \text{ zusammen: } \Delta S = k \cdot \ln \left(\frac{\Omega_{G2}}{\Omega_{G1}} \right) \\ &= k \cdot \ln \left(\frac{\Omega_{GV2} \cdot \Omega_{GT2}}{\Omega_{GV1} \cdot \Omega_{GT1}} \right) = k \cdot \ln \left(\frac{\Omega_{GV2}}{\Omega_{GV1}} \right) + k \cdot \ln \left(\frac{\Omega_{GT2}}{\Omega_{GT1}} \right) = \Delta S_V + \Delta S_T. \end{aligned}$$

Übungen: Aufgaben zur Thermodynamik Nr. 28 und 29

3.6.2. Der volumenabhängige Teil der Entropieänderung

Die **vorherrschende Verteilung über das Volumen ist die Gleichverteilung**. Aus der täglichen Erfahrung mit der **Diffusion** in Form der Ausbreitung von Gerüchen im Raum oder gelösten Teilchen in Flüssigkeiten weiß man, dass sich Teilchen infolge ihrer zufälligen Bewegung nach kurzer Zeit **annähernd** gleichförmig im ganzen Raum verteilen. Mathematisch ergibt sich die Wahrscheinlichkeit, dass k von insgesamt n Teilchen in der linken Raumhälfte sind, durch die

Binomialverteilung $B_{n,0,5}(k) = \frac{n!}{(n-k)!k!} \cdot 0,5^n$. Wie

man aus den Abbildungen für $n = 10$; $n = 100$ und $n = 1000$ sieht, konzentrieren sich die wahrscheinlichsten Verteilungen immer mehr auf die Gleichverteilung mit

$k = \frac{n}{2}$. Wenn man den Raum in mehr als m Teile teilt,

wendet man die **Multinomialverteilung** an. Auch in diesem Fall konzentrieren sich die wahrscheinlichsten

Werte auf die Gleichverteilung mit $k_1 = \dots = k_m = \frac{n}{m}$.

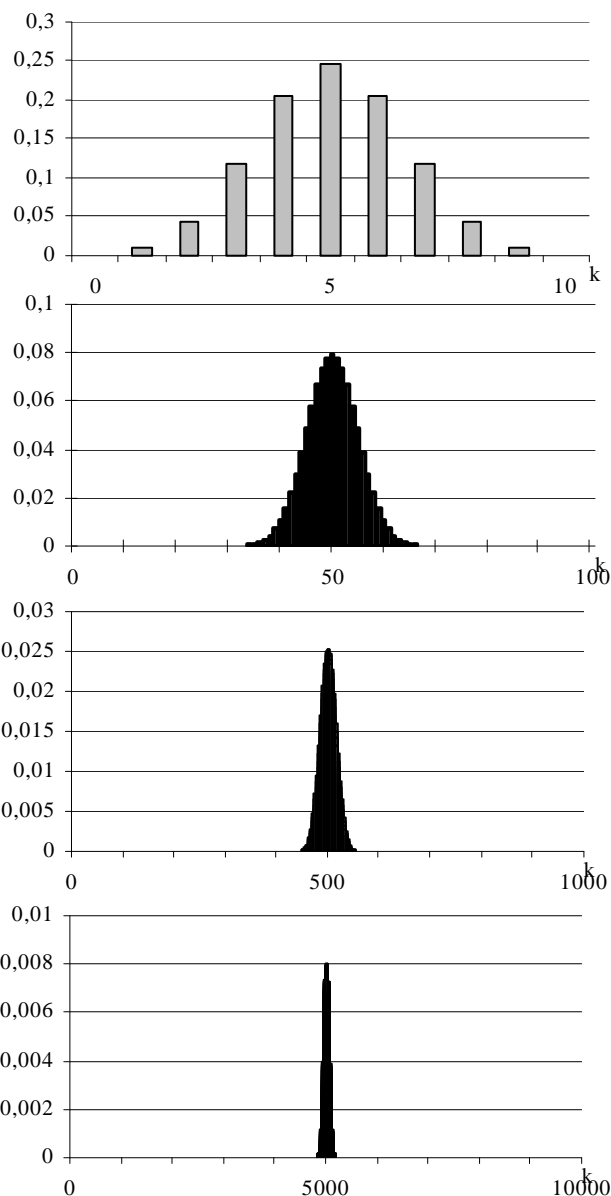
Eine genaue Berechnung des Absolutwertes des volumenabhängigen Teiles der Entropie nach diesem Ansatz ist in Abschnitt 3.7.5 dargestellt

Besonders einfach und für die meisten Fälle völlig ausreichend ist die Berechnung der Entropieänderung, wenn man ein Gas oder eine Lösung bei konstanter Temperatur T vom Volumen V_1 auf das Volumen V_2 expandiert bzw. verdünnt. Wenn ein Teilchen bei der vorherrschenden Gleichverteilung Ω_{GV} Volumenelemente in V_1 besetzen kann, so kann es die proportional erhöhte Zahl $\frac{V_2}{V_1} \cdot \Omega_{GV}$ in V_2 besetzen. Da

jedes der N Teilchen jedes der Ω_{GV} Volumenelemente besetzen kann, gibt es $\Omega_{GV1} = \Omega_{GV}^N$ Realisierungsmöglichkeiten für die vorherrschende Gleichverteilung in V_1 und entsprechend $\Omega_{GV2} = \left(\frac{V_2}{V_1} \cdot \Omega_{GV}\right)^N$ Realisierungsmöglichkeiten in V_2 .

Der volumenabhängige Teil der Entropieänderung ist dann $\Delta S_V = k \cdot \ln \left(\frac{\Omega_{GV2}}{\Omega_{GV1}} \right) = k \cdot \ln \left(\left(\frac{V_2}{V_1} \right)^N \right) = N \cdot k \cdot \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = n \cdot R \cdot \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$, wobei n die Teilchenzahl in mol und $R = N_A \cdot k = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ die allgemeine Gaskonstante ist. Dies

ist genau der Ausdruck, bereits in Abschnitt 3.5.5. aus der **thermodynamischen Definition** $\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T}$ für die Entropieänderung eines idealen Gases bei einer **isothermen Expansion** hergeleitet wurde. Da die statistische Definition keinen Bezug auf die **Zustandsgleichung idealer Gase** nimmt, gilt sie für beliebige Systeme, bei denen sich die Energieverteilung durch die Expansion nicht ändert, d.h. insbesondere auch für die **Verdünnung einer Lösung von der Konzentration n/V_1 auf die Konzentration n/V_2** .

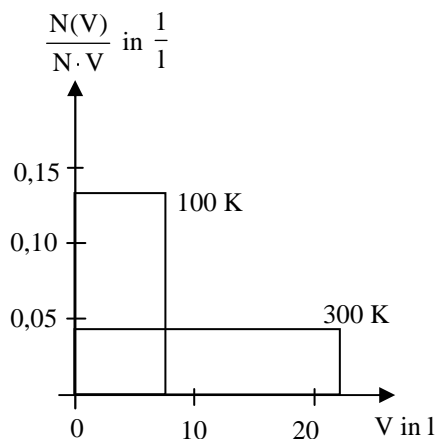


Der volumenabhängige Teil der Entropieänderung ist $\Delta S_V = n \cdot R \cdot \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$.

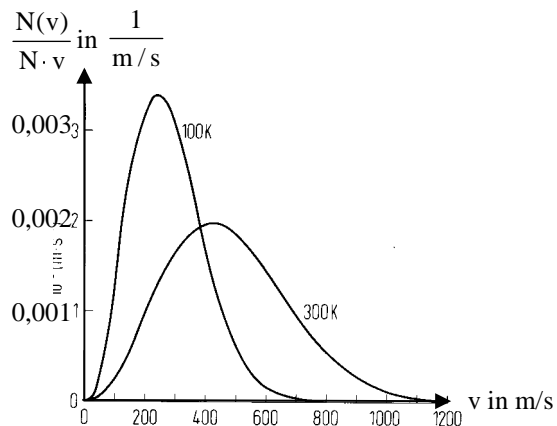
3.6.3. Die Entropie als Maß für die Unordnung

Die vorherrschende Verteilung über die zur Verfügung stehenden **Energien** ist eine **Exponentialverteilung**, die mit **steigenden Temperaturen** allerdings ebenfalls gegen eine **Gleichverteilung** strebt.

Raum- und Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen eines idealen Gases
 Die vorherrschende Verteilung von N Teilchen über ein gegebenes **Volumen** V ist die **Gleichverteilung**, d.h., im Mittel werden sich in allen V Volumenelementen gleich viele Teilchen aufhalten, nämlich N/V Stück.
 Die vorherrschende Verteilung von N Teilchen über die möglichen **Geschwindigkeiten** bzw. **Energien** bei gegebener Temperatur T wird dagegen durch eine **Exponentialkurve** gegeben, da die zur Verfügung stehenden Energiestufen e_1, \dots, e_k durch die Randbedingung $N_1e_1 + \dots + N_ke_k = U$ eingeschränkt werden:



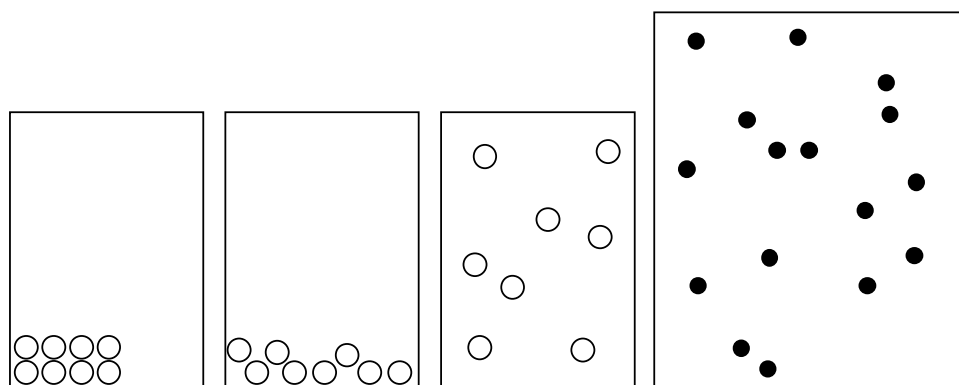
vorherrschende Volumenverteilung (Gleichverteilung) von $n = 1$ mol Stickstoff bei $T = 300$ K und $T = 100$ K sowie $p = 1$ bar



vorherrschende Geschwindigkeitsverteilung (Exponentialverteilung) von Stickstoff bei $T = 100$ K und 300 K

Wie in 3.6.2. gezeigt, steigt das statistische Gewicht der Gleichverteilung sowohl mit wachsender **Teilchenzahl** N als auch mit wachsendem **Volumen** V stark an. Auch mit steigender **Temperatur** T wächst die Entropie, da immer mehr Energiestufen zur Verfügung stehen und sich die Exponentialverteilung abflacht und allmählich einer Gleichverteilung nähert. Diese Befunde lassen sich auch mit einer vereinfachten Vorstellung von der Entropie als Maß für die **Unordnung** des Systems erklären:

Die Entropie S eines Stoffes ist ein Maß für die **Unordnung**, in der sich die Teilchen (Atome, Moleküle oder Ionen) befinden. Die Entropie wird im Wesentlichen durch den **Aggregatzustand** bestimmt: Je mehr Raum den Teilchen zur Ausbreitung zur Verfügung steht, desto größer wird die Unordnung. Daher ist die Entropie im festen Zustand am kleinsten und im gasförmigen Zustand am größten:



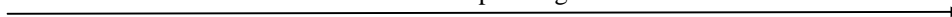
fest

flüssig

gasförmig oder gelöst

in je zwei Teile zerlegt

Entropie steigt an



Die Entropie steigt an, wenn bei einem Vorgang

1. Stoffe schmelzen, sublimieren oder verdampfen
2. Stoffe in einer Flüssigkeit aufgelöst werden
3. die Teilchenzahl erhöht wird, z.B. bei der Zersetzung einer Verbindung in ihre Bestandteile

Übungen: Aufgaben zur Thermodynamik Nr. 30

3.6.4. Die statistische Formulierung des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik

Der Extremfall eines vollständig **irreversiblen** Vorgangs ist ein **spontaner Ausgleichsprozeß**, wie er z.B. in der isothermen Expansion von N Teilchen eines idealen Gases vom Volumen V_1 auf das Volumen V_2 im Vakuum ($p_a = 0$) besteht. Es wird also überhaupt keine Volumenarbeit verrichtet und wegen $\Delta U = 0$ wird auch keine Wärme mit der Umgebung ausgetauscht: $W = Q = 0$. Das Gas wird aller Erfahrung nach nicht spontan wieder zum Zustand 1 zurückkehren. Auf Teilchenebene wäre es aber durchaus vorstellbar, dass sich **zufällig** alle Teilchen infolge ihrer ungeordneten Bewegung in einem gegebenen Moment wieder im Volumenteil V_1 befinden. Die Umkehrung des Prozesses ist also eigentlich nicht **unmöglich**, sondern nur extrem

unwahrscheinlich mit $P = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^N$. Allgemein wird ein Übergang vom Zustand 1 zum Zustand 2 immer dann

spontan eintreten, wenn die vorherrschende Verteilung der Teilchen im Zustand 2 eine größere Wahrscheinlichkeit besitzt als in Zustand 1, d.h., wenn die Zahl der Realisierungsmöglichkeiten der vorherrschenden Verteilung bzw. die Unordnung bzw. die Entropie dabei zunimmt. Damit erhält man eine anschauliche Formulierung des **2. Hauptsatzes der Thermodynamik**:

Die statistische Formulierung des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik

Die Entropie eines abgeschlossenen Systems nimmt bei spontanen bzw. irreversiblen Prozessen zu und bleibt im Grenzfall des reversiblen Prozesses konstant. Die Entropie eines abgeschlossenen Systems kann also niemals abnehmen: $\Delta S_{\text{gesamt}} \geq 0$.

Dabei ist zu beachten, dass die Entropie eines **geschlossenen Systems** durchaus abnehmen kann, wie es z.B. bei jeder Kondensation oder bei der Synthese komplexer Biomoleküle der Fall ist. Dabei wird aber immer die Entropie der **Umgebung** durch z.B. Wärmezufuhr oder Erhöhung der Teilchenzahl entsprechend zunehmen.

Gleichwertigkeit der statistischen und der klassischen Formulierung des 2. Hauptsatzes

1. Nach der statistischen Formulierung ist die Entropie eine Zustandsgröße, so dass die Entropieänderung bei einem Kreisprozess immer Null ist: $\Delta S = 0$. Wegen $\Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T}$ und $T > 0$ muss also jede Wärmeaufnahme durch eine Wärmeabgabe ausgeglichen werden. Kein Kreisprozess kann daher Wärme vollständig in Arbeit umwandeln.
2. Angenommen, es gibt ein abgeschlossenes System, das einen spontanen Prozess mit $\Delta S < 0$ durchläuft. Da das System abgeschlossen war, ist weder Wärme noch Arbeit mit der Umgebung ausgetauscht worden. Nun verbindet man das System mit einem Thermostaten mit der Endtemperatur T des Systems und setzt einen beweglich Kolben auf das Reaktionsgefäß. Führt man in ganz kleinen Schritten die Wärme $Q_{\text{rev}} = -T \cdot \Delta S$ zu, ohne dass sich die Temperatur dabei ändert, so muss wegen $\Delta U = 0$ die Volumenarbeit $W = -Q_{\text{rev}}$ an der Umgebung verrichtet werden. Man erhält damit einen Kreisprozess, der keine Wärme an die Umgebung abgibt.

3.6.5. Die statistische Formulierung des 3. Hauptsatzes der Thermodynamik

Nachdem alle Experimente darauf hinweisen, dass die Entropien aller Stoffe am absoluten Nullpunkt zumindest den gleichen Wert besitzen, nimmt man an, dass es sich um den Wert Null handelt. Diese Annahme lässt sich mit der statistischen Betrachtungsweise einerseits exakt begründen und andererseits einschränken. Bei der Berechnung des statistischen Gewichts geht man von **nicht entarteten Zuständen** aus, d.h., jeder Energiezustand und jedes Volumenelement ist in der Lage, **alle N Teilchen gleichzeitig** aufzunehmen. Am absoluten Nullpunkt haben alle Teilchen die gleiche Energie $\varepsilon = 0$ und die Zahl der Realisierungsmöglichkeiten für diese Verteilung ist $\Omega_{GT0} = 1$. Außerdem befinden sich alle Teilchen im einzigen Volumenelement, das allen Teilchen Platz bietet, nämlich dem Kristall. Setzt man voraus, dass sich um einen **idealen Einkristall mit parallel ausgerichteten Molekülen** handelt, muss die Verteilung der einzelnen Moleküle auf die gleichartigen Plätze in diesem kleinsten Volumenelement nicht berücksichtigt werden. Unter diesen Voraussetzungen ist auch die Zahl der Realisierungsmöglichkeiten für die räumliche Verteilung $\Omega_{GV0} = 1$. Wegen $\ln(\Omega_{G0}) = \ln(\Omega_{GT0} \cdot \Omega_{GV0}) = \ln(1) = 0$ ist es sicher berechtigt, die folgende Festlegung zu treffen:

Die statistische Formulierung des 3. Hauptsatzes der Thermodynamik

Die Entropie von Idealkristallen eines Elementes oder einer Verbindung am absoluten Nullpunkt ist Null. Die

absolute Entropie von n Mol eines Stoffes ist dann $S = n \cdot R \cdot \ln \left(\frac{\Omega_G}{\Omega_{G0}} \right) = n \cdot R \cdot \ln \left(\frac{\Omega_G}{1} \right) = n \cdot R \cdot \ln(\Omega_G)$.

3.6.6. Der volumenabhängige Teil der absoluten Entropie

Die Verteilung der N Teilchen auf $V < N$ Volumenelemente lässt sich durch **Zufallsvariablen** $X_N = (X_{N1}, \dots, X_{NNM})$ beschreiben. Dabei ist X_{Ni} die Zahl der Teilchen im i -ten Volumenelement. Die Volumenelemente sollen so groß sein, dass jedes von ihnen alle Teilchen aufnehmen kann, d.h. $1 < X_{Ni} < N$. Damit kann man das Urnenmodell mit N -maligem Ziehen aus einer Urne mit V Kugeln mit Zurücklegen verwenden und erhält eine **Multinomialverteilung**

$$P(X_{N1} = k_1, \dots, X_{NV} = k_V) = \frac{\Omega_G}{\Omega} \\ = \left(\frac{1}{V} \right)^N \cdot \frac{N!}{k_1! \dots k_V!}$$

Dabei ist

$\Omega = V^N$ die Zahl aller **möglichen Fälle**, die auftreten, wenn man N Teilchen auf M Volumenelemente verteilt bzw. N mal mit Zurücklegen aus einer Urne mit M Kugeln zieht.

$\Omega_G = \frac{N!}{k_1! \dots k_V!}$ die Zahl der **günstigen Fälle**, bei denen das gewünschte Ereignis ($X_{N1} = k_1, \dots, X_{NV} = k_V$) =

(k_1 Teilchen in Volumenelement 1, ..., k_V Teilchen in Volumenelement M) auftritt.

Betrachtet man nur die Belegung eines **einzelnen** Volumenelementes, so ist sie **binomialverteilt** mit

$$P(X_{Ni} = k) = \left(\frac{1}{V} \right)^k \cdot \left(1 - \frac{1}{V} \right)^{N-k} \cdot \frac{N!}{k! (N-k)!}$$

Die mittlere zu erwartende Belegung eines einzelnen Volumenelementes und damit die vorherrschende Verteilung ergibt sich aus dem **Erwartungswert**

$$E(X_{Ni}) = \sum_{k=0}^N k \cdot P(X_{Ni} = k) \\ = \sum_{k=1}^N \left(\frac{1}{V} \right)^k \cdot \left(1 - \frac{1}{V} \right)^{N-k} \cdot \frac{N!}{(k-1)! (N-k)!} \\ = N \cdot \frac{1}{V} \cdot \sum_{k=1}^N \left(\frac{1}{V} \right)^{k-1} \cdot \left(1 - \frac{1}{V} \right)^{N-k} \cdot \frac{(N-1)!}{(k-1)! (N-k)!} \\ = N \cdot \frac{1}{V} \cdot \sum_{k=1}^{N-1} \left(\frac{1}{V} \right)^{k-1} \cdot \left(1 - \frac{1}{V} \right)^{N-1-(k-1)} \cdot \frac{(N-1)!}{(k-1)! (N-1-(k-1))!} \\ = N \cdot \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{1}{V} + 1 - \frac{1}{V} \right)^{N-1} \\ = \frac{N}{V}$$

Die mittlere zu erwartende Verteilung der Teilchen auf die Volumenelemente ist also die **Gleichverteilung**, was auch der Alltagserfahrung z.B. bei der Diffusion von Tee in Wasser entspricht.

Auf das gleiche Ergebnis kommt man auch, wenn man von der Verteilung **eines** Teilchens ausgeht. Diese wird durch die Zufallsvariable $X = (X_1, \dots, X_V)$ mit $0 < X_i < 1$, $P(X_i = 1) = \frac{1}{V}$, $P(X_i = 0) = 1 - \frac{1}{V}$ und $E(X_i) = \frac{1}{V}$

beschrieben. Wegen $X_N = N \cdot X$ erhält man wieder $E(X_{Ni}) = N \cdot E(X_i) = \frac{N}{V}$. Die X bilden eine Folge unabhängiger

identischer verteilter Zufallsvariablen, deren Mittelwert $\frac{1}{N} X_N$ gemäß der Alltagserfahrung und nach dem starken bzw. schwachen Gesetz der großen Zahlen für $N \rightarrow \infty$ p -fast sicher und stochastisch gegen den Erwartungswert $E(X) = \frac{1}{V}$ strebt.

Für $N \approx 1 \text{ mol} = 6 \cdot 10^{23}$ sind die Abweichungen von der vorherrschenden Gleichverteilung so unwahrscheinlich, dass sie vernachlässigt werden können. Abweichungen treten extrem selten auf und werden nach kürzester Zeit durch die zufällige Eigenbewegung der Teilchen wieder ausgeglichen.

Als Maß für die Stabilität des Gleichgewichtes wählt man daher das **statistische Gewicht der Gleichverteilung**

$$P_G = P(X_{N1} = \dots = X_{NV} = \frac{N}{V}) = \left(\frac{1}{V}\right)^N \cdot \frac{N!}{\left(\frac{N}{V}\right)! \dots \left(\frac{N}{V}\right)!}$$

Mit der **Stirlingschen Näherungsformel** für die Fakultät $n! \approx \frac{n^n}{e^n} \cdot \sqrt{2\pi n}$ bzw. $\ln n! \approx n \cdot \ln n - n + \frac{1}{2} \ln(2\pi n)$

erhält man

$$\begin{aligned} S_V &= k \cdot \ln \Omega_{GV} \\ &= k \cdot \ln \frac{N!}{\left(\frac{N}{V}\right)! \dots \left(\frac{N}{V}\right)!} \\ &= k(N \cdot \ln N - N + \frac{1}{2} \ln(2\pi N) - V \cdot (\frac{N}{V} \cdot \ln \frac{N}{V} - \frac{N}{V} + \frac{1}{2} \ln(2\pi \frac{N}{V}))) \\ &= k(N \cdot \ln N - N + \frac{1}{2} \ln(2\pi N) - N \cdot \ln N + N \cdot \ln V + N - \frac{1}{2} \cdot M \cdot \ln(2\pi \frac{N}{V})) \\ &= k(N \cdot \ln V + \frac{1}{2} \ln(2\pi N) - \frac{1}{2} \cdot M \cdot \ln(2\pi \frac{N}{V})) \\ &= k \cdot N \cdot (\ln V + \frac{1}{2} \frac{V}{N} \cdot \ln(2\pi \frac{V}{N}) + \frac{1}{2} \frac{1}{N} \ln(2\pi N)) \end{aligned}$$

Für $N \approx 1 \text{ Mol} = 6 \cdot 10^{23}$ und $M \approx 1$ kann man die beiden letzten Summanden vernachlässigen und erhält $S_V = k \cdot N \cdot \ln V$ bzw. mit $R = 1 \text{ Mol} \cdot k$ und $N = 1 \text{ Mol} \cdot n$. V bezeichnet dabei die Zahl der Volumeneinheiten, die willkürlich gewählt werden können mit der einzigen Einschränkung, dass sie jeweils alle N Teilchen aufnehmen können sollen! Der Absolutwert der Entropie ist also abhängig von der gewählten Volumeneinheit und daher auch wieder nur bis auf eine Konstante bestimmt.

Der volumenabhängige Anteil der Entropie ist $S_V = R \cdot n \cdot \ln V$.

3.6.7. Ludwig Boltzmann

Ludwig Boltzmanns wird im Jahr 1844 als Sohn eines Steuerbeamten in **Wien** geboren. Schon als Halbwüchsiger verliert er Vater, Bruder und Schwester durch verschiedene Epidemien (Tuberkulose, Cholera, usw.). Nach der Matura am Gymnasium **Linz** studiert er in **Wien** Physik und promoviert bereits im Alter von 23 Jahren. Nach zweijähriger Tätigkeit als Privatdozent nimmt er im Jahr 1869 eine Professur für Theoretische Physik in **Graz** an. Seit 1870 beschäftigt sich Boltzmann auch mit Problemen der **Luftfahrt**; so interessieren ihn auch die Flugversuche von **Otto Lilienthal**.

1872 verschafft er der Mathematik- und Physiklehrerin **Henriette von Aigentler** (1854-1938) Zutritt zu den für Frauen verbotenen Vorlesungen und heiratet sie im Jahr 1876. Sie haben gemeinsam fünf Kinder, von denen er einen Sohn jedoch durch Blinddarmentzündung verliert. Seine wissenschaftlich fruchtbarste und menschlich glücklichste Zeit verbringt er in **Graz**. Er spielt sehr gut Klavier (Sein Lehrer in Wien war **Anton Bruckner** gewesen), treibt Sport und ist ein treusorgender Familienvater, dessen beißende Ironie aber gefürchtet ist. 1887 wird er zum Präsidenten der Universität Graz gewählt.



Nach Aufhalten an den Universitäten München, Wien und Leipzig übernimmt er schließlich 1895 die Nachfolge des Lehrstuhls seines Lehrers Josef Stefan in **Wien**.

Boltzmann vertritt als einer der ersten Physiker das bei Chemikern seit **John Dalton** 1808 längst anerkannte **Teilchenmodell der Materie**. Dies verschafft ihm viele Gegner in seinem Fachgebiet, unter anderem **Ernst Mach**, **Wilhelm Ostwald** und **Max Planck**. Sein revolutionärer Ansatz, makroskopische Vorgänge mit Hilfe der Statistik und Wahrscheinlichkeit der Bewegungen der kleinsten Teilchen zu deuten, führt zu gewaltigem Aufruhr. Während einerseits die größten Säle nicht ausreichen, um die Hörer seiner Vorlesungen aufzunehmen,

sieht er sich andererseits von Seiten der Professoren scharfen Anfeindungen ausgesetzt. Um sich gegen die weltanschauliche Kritik seiner Theorien zu wehren, beschäftigt er sich zunehmend mit **Philosophie** und der **Evolutionslehre** von **Charles Darwin**. (Im Jahr 1859 ist dessen Hauptwerk „**on the origin of species**“ erschienen). Um 1900 wächst der Widerstand gegen seine Vorstellungen und insbesondere das Teilchenmodell durch die Entwicklung der **kontinuierlichen Elektrodynamik**. Erst der Siegeszug der **Quantentheorie** durch **Werner Heisenberg** seit 1925 bringt die endgültige Bestätigung der statistischen Thermodynamik.

In seinen letzten Lebensjahren verstärkt sich infolge der wieder zunehmenden Anfeindungen Boltzmanns Neigung zu plötzlichen Stimmungswechseln zwischen Depression und Überschwang (bipolare Störung), was schließlich während eines Sommeraufenthalts mit seiner Familie zum Suizid führt: Boltzmann erhängt sich mit 66 Jahren am Fensterkreuz eines Kurhotels im italienischen (damals österreichischen) Duino. Auf seinem Grabstein am Ehrengrab auf dem **Wiener Zentralfriedhof** ist die von ihm gefundene fundamentale Beziehung eingraviert: $S = k \cdot \ln W$.