

MASTERARBEIT | MASTER'S THESIS

Titel | Title

Zur Didaktik der Entropie: Modellierung eines
Kondensationsphasenübergangs

verfasst von | submitted by
Michael Wagner BEd

angestrebter akademischer Grad | in partial fulfilment of the requirements for the degree of
Master of Education (MEd)

Wien | Vienna, 2025

Studienkennzahl lt. Studienblatt | Degree
programme code as it appears on the
student record sheet:

UA 199 520 523 02

Studienrichtung lt. Studienblatt | Degree
programme as it appears on the student
record sheet:

Masterstudium Lehramt Sek (AB) Unterrichtsfach
Mathematik Unterrichtsfach Physik

Betreut von | Supervisor:

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. Christos Likos

Mitbetreut von | Co-Supervisor:

Mag. Dr. Marianne Korner

Abstract

Ziel dieser Arbeit ist die analytische Lösung und Simulation eines thermodynamischen Modellsystems mit einem Kondensationsphasenübergang. Darauf folgt die didaktische Rekonstruktion dieser Fachstruktur, um ein Erklärmodell für den Begriff der Entropie für Physiklehrpersonen zu erstellen. In der theoretischen Einführung werden die für die Arbeit notwendigen Grundlagen zusammengefasst. Darin findet sich ein Überblick über die thermodynamische Modellierung, die Fundamentalgleichung der Thermodynamik und Grundlagen der statistischen Mechanik. Im Anschluss wird ein thermodynamisches Modellsystem, welches nur aus einer bestimmten Anzahl an Boxen und Teilchen besteht, eingeführt und analytisch gelöst. Die analytische Lösung wird verglichen mit einer Simulation der konkreten Verteilung der Teilchen auf die Boxen. Danach folgt eine didaktische Behandlung des Entropiebegriffs. Es werden einige Ansätze über den Forschungsstand zur Didaktik der Entropie gesammelt und analysiert. Im Anschluss wird ein Erklärmodell zum Entropiebegriff entwickelt. Dabei werden im Schritt der Elementarisierung „Key Ideas“ generiert, auf welchen die Struktur des Erklärmodells basiert. Das Erklärmodell stellt sich bei der qualitativen Evaluierung durch ein Interview als nachvollziehbar und sinnvoll heraus. Mithilfe des Erklärmodells konnten Anwendungsfragen erfolgreich gelöst werden.

The aim of this thesis is the analytical solution and simulation of a thermodynamic model system with a condensation phase transition. This is followed by the didactic reconstruction of this subject structure in order to create an explanatory model for the concept of entropy for physics teachers. The theoretical introduction summarizes the basics necessary for the work. This includes an overview of thermodynamic modeling, the fundamental equation of thermodynamics and the basics of statistical mechanics. Subsequently, a thermodynamic model system consisting of only a certain number of boxes and particles is introduced and solved analytically. The analytical solution is compared with a simulation of the actual distribution of the particles in the boxes. This is followed by a didactic treatment of the concept of entropy. Some approaches to the state of research on the didactics of entropy are collected and analyzed. An explanatory model for the concept of entropy is then developed. In the elementarization step, 'key ideas' are generated on which the structure of the explanatory model is based. The explanatory model proves to be comprehensible and meaningful during the qualitative evaluation in an interview. With the help of the explanatory model, application questions could be successfully solved.

Inhaltsverzeichnis

1	Theoretische Einführung	1
1.1	Thermodynamische Modellierung und Gleichgewichte	1
1.2	Fundamentalgleichungen der Thermodynamik und Gleichgewichtszustände . .	3
1.3	Statistische Grundlagen	5
1.3.1	Unterscheidbarkeit	5
1.3.2	Berechnung der Anordnungsmöglichkeiten	6
1.3.3	Diskrete Wahrscheinlichkeitsräume, Zufallsvariablen und Wahrscheinlichkeitsverteilungen	7
1.3.4	Statistisches Maß für Entropie	11
1.4	Wahrscheinlichkeitsverteilung mit maximaler Entropie ohne Zwangsbedingung .	12
1.5	Wahrscheinlichkeitsverteilung mit maximaler Entropie mit einer Zwangsbedingung	13
1.6	Boltzmannverteilung	14
1.6.1	Makroskopische thermodynamische Größen im kanonischen Ensemble .	15
2	Thermodynamisches Modellsystem	17
2.1	Beschreibung des Modells	17
2.2	Analytische Lösung für unterscheidbare Teilchen	18
2.2.1	Freie Energie und innere Energie	18
2.2.2	Druck und chemisches Potential	19
2.2.3	Drei äquivalente Zugänge zur Entropie	20
2.3	Plots und Diskussion der Einflussfaktoren	23
2.4	Simulation des Modells	29
2.4.1	Wahrscheinlichkeit einer Zustandsänderung in der Boltzmannverteilung	29
2.4.2	Algorithmus zur Bestimmung der Besetzungswahrscheinlichkeit	29
3	Fachdidaktik zur Entropie	33
3.1	Aktueller Stand zur Didaktik der Entropie	33
3.1.1	Der Karlsruher Physikkurs zur Thermodynamik	33
3.1.2	Einführung der Entropie durch Backhaus und Schlichting	34
3.1.3	Entropie bei Müller	37
3.2	Methodik	38
3.2.1	Didaktische Rekonstruktion	38
3.2.2	Experteninterviews	39
3.3	Zielgruppenabhängige Faktoren in der didaktischen Rekonstruktion	39
3.4	Elementarisierung der Sachstruktur	40
3.4.1	Analyse der Sachstruktur der makroskopischen Thermodynamik	40
3.4.2	Key Ideas zum makroskopischen Entropiebegriff	43

3.4.3	Analyse der Sachstruktur der statistischen Thermodynamik	45
3.4.4	Key Ideas zum statistischen Entropiebegriff	50
3.5	Evaluierung durch ein Interview	54
3.5.1	Makroskopische Thermodynamik	54
3.5.2	Mikroskopische Thermodynamik	56
3.5.3	Ergebnisse des Interviews	61
4	Diskussion hinsichtlich der Schulrelevanz und Zusammenfassung	65
4.1	Zusammenfassung der Arbeit	65
4.2	Thermodynamik im Unterricht und Lehrplan	65
4.3	Thermodynamik im Lehramtsstudium Physik	66
4.4	Ziele der Arbeit	66
4.5	Zusammenhang zwischen den beiden Teilen der Arbeit, Selbstreflexion und Schulrelevanz	67
4.6	Limitationen der Arbeit	68
4.7	Abschließende Bemerkungen	69
A	Code der Simulation	73

Kapitel 1

Theoretische Einführung

In der statistischen Thermodynamik wird versucht, die phänomenologische Thermodynamik mit den makroskopischen Größen innere Energie, Temperatur, Druck, Volumen, Entropie, ... mithilfe eines statistischen Modells der Mikrozustände, also der möglichen vorliegenden konkreten Teilchenkonfigurationen und deren Wahrscheinlichkeitsverteilungen, zu beschreiben.

Interessant ist, dass durch die statistischen Modelle und die für gewöhnlich sehr hohen Teilchenzahlen in realen thermodynamischen Systemen sich eine verblüffende „Vorhersagekraft“ ergibt.

Im Folgenden sollen einige für diese Arbeit relevanten theoretischen Grundlagen angeführt werden, welche [4] und [19] folgen.

1.1 Thermodynamische Modellierung und Gleichgewichte

Für Überlegungen über thermodynamische Systeme trifft man einige Modellannahmen. Man kann Systeme als „isoliert“ betrachten, es findet also zum Beispiel kein Wärme- oder Teilchenaustausch mit der Umgebung statt. Man muss sich überlegen, wie genau das thermodynamische System aufgebaut ist, welche thermodynamischen Größen sich frei ändern bzw. austauschen können und welche durch das System „fixiert“ sind. Abbildung 1.1 verdeutlicht ein Beispielsystem.

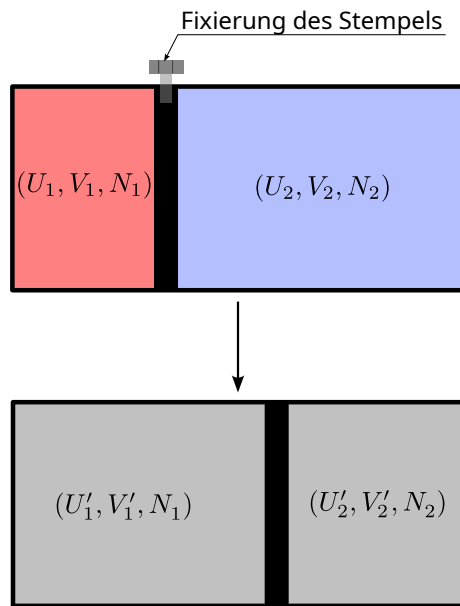


Abbildung 1.1: Ein Zylinder, welcher das Modell von seiner Umgebung trennt.

Ein Stempel trennt zwei Teilsysteme intern voneinander. Diese Teilsysteme haben die Größen (U_1, V_1, N_1) und (U_2, V_2, N_2) . Die Fixierung des Stempels verhindert eine Umverteilung von all diesen Variablen.

Hebt man die Fixierung auf, so erlaubt man die interne Umverteilung von U und V , jedoch nicht der Teilchenzahl N . Aufgrund dieser Umverteilung bewegt sich der Stempel im Allgemeinen an eine andere Position. Wenn sich das System nach einer Weile nicht mehr zeitlich ändert, ist der Gleichgewichtszustand mit den Variablen (U'_1, V'_1, N_1) und (U'_2, V'_2, N_2) erreicht. Die Grafik wurde einer Grafik aus [19, S. 7] nachempfunden.

Der Gleichgewichtszustand, welcher sich nach der Aufhebung innerer Zwangsbedingungen einstellt, hängt dabei nur von den „internen Faktoren“ der Teilsysteme ab. Er ist erreicht, wenn sich diese Größen nicht mehr zeitlich ändern.

Gleichgewichtszustand

Makroskopische Systeme streben einen Zustand an, der nicht von der „Vorgeschichte“ des Systems abhängt, sondern nur von den inneren thermodynamischen Größen der Teilsysteme. Wenn sich die thermodynamischen Größen im System (ohne äußere Einwirkungen) zeitlich nicht mehr ändern, so ist der Gleichgewichtszustand erreicht.

Man macht also ganz spezifische Modellannahmen zur Untersuchung von bestimmten thermodynamischen Systemen. Man hebt Restriktionen auf und beobachtet, wie sich das System dadurch ändert.

Das Hauptziel der Thermodynamik

Das Hauptziel der Thermodynamik ist es, den Gleichgewichtszustand, welcher sich nach dem Entfernen interner Zwangsbedingungen einstellt, zu beschreiben.

1.2 Fundamentalgleichungen der Thermodynamik und Gleichgewichtszustände

Es existieren einige äquivalente Formen der Fundamentalgleichungen, welche die Dynamik der makroskopischen Größen auf mathematischer Ebene vollständig beschreibt.

Wenn man von der inneren Energie U ausgeht, so würde $U(S,V,N)$ die Fundamentalgleichung für die innere Energie U in Abhängigkeit der Entropie S , des Volumens V und der Stoffmenge bzw. Teilchenanzahl N bezeichnen.

Man kann die Fundamentalgleichung auch auf Basis der Entropie angeben, $S(U,V,N)$ bezeichnet die Fundamentalgleichung für die Entropie, wobei diese nun von der inneren Energie U abhängig ist.

Es handelt sich dabei also um Gleichungen in 3 Variablen, im Allgemeinen sind jedoch auch endlich viele Variablen möglich.

Wenn man das totale Differential der Fundamentalgleichungen betrachtet, erhält man eine Darstellung, welche beschreibt, wie die Änderungen von $U(S,V,N)$ bzw. $S(U,V,N)$ sich auf die Änderung der jeweiligen unabhängigen Variablen auswirkt. Die tiefgestellten Variablen neben den Klammern sollen andeuten, dass eben jene Variablen bei der partiellen Ableitung als konstant betrachtet werden.

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} dV + \sum_{j=1}^M \left(\frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{S,V,N_{i \neq j}} dN_j \quad (2.1)$$

Für die Entropie ergibt sich

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} dV + \sum_{j=1}^M \left(\frac{\partial S}{\partial N_j} \right)_{U,V,N_{i \neq j}} dN_j \quad (2.2)$$

Diese Gleichungen vereinfachen sich weiter, wenn man die abstrakten mathematischen Definitionen der Temperatur T , des Druckes p und des chemischen Potentials μ_j verwendet:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N}, \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N}, \quad \mu_j = \left(\frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{S,V,N_{i \neq j}} \quad (2.3)$$

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N}, \quad \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N}, \quad \frac{\mu_j}{T} = - \left(\frac{\partial S}{\partial N_j} \right)_{U,V,N_{i \neq j}} \quad (2.4)$$

Man kann sich diese Größen als eine Art „Änderungsfaktor“ für die jeweiligen Größen vorstellen. Eine Druckdifferenz bewirkt eine Änderung des Volumens bis es keine Differenz des Druckes mehr gibt. Während der Druck beim mechanischen Prozess (mit der Prozessgröße „mechanische Arbeit“ W_M) die relevante Größe ist, ist es für thermische Prozesse (mit der Prozessgröße „Wärme“ Q) die Temperatur. Auch die chemischen Potentiale μ_i haben die selbe Eigenschaft, jedoch beschreibt eine Differenz dieser die Tendenz zur Stoffmengenänderung und damit zur Prozessgröße „chemische Arbeit“ W_C .

Die Kombination von Gleichung 2.1 und 2.3 bzw. von Gleichung 2.2 und 2.4 ergibt:

$$dU = T dS - p dV + \sum_{j=1}^M \mu_j dN_j \quad (2.5)$$

$$dS = \left(\frac{1}{T}\right) dU + \left(\frac{p}{T}\right) dV - \sum_{j=1}^M \left(\frac{\mu_j}{T}\right) dN_j \quad (2.6)$$

Falls die Stoffmenge konstant bleibt ist der Summenterm mit dem chemischen Potential Null. Sowohl die innere Energie als auch die Entropie sind Größen, welche im thermodynamischen Gleichgewichtszustand bezüglich dem entfernen oder hinzufügen von inneren Zwangsbedingungen ein Extremum annehmen. Ein thermodynamisches Gleichgewicht liegt am Punkt minimaler innerer Energie bzw. maximaler Entropie vor.

Eine weitere Größe, welche ein Extremum im Gleichgewichtszustand annimmt, ist die (Helmholtz) freie Energie F , welche als Legendretransformierte der inneren Energie U bezüglich des Produktes aus Temperatur T und Entropie S definiert wird:

Die freie Energie F als Legendre- Transformierte der inneren Energie U

$$F = U - TS \quad (2.7)$$

Die Transformation geht in beide Richtung:

$$U(S,V,N) \xrightleftharpoons[U=F+TS]{F=U-TS} F(T,V,N)$$

Eine Transformation ist mathematisch gesehen eine Abbildung, welche zu einem Wechsel der Basis des Koordinatensystems führt. Bei einer Transformation stellt man eine Größe, die von bestimmten Variablen abhängt, bezüglich anderer Variablen dar.

Man kann diese Gleichung so interpretieren, dass die freie Energie sich zusammensetzt aus der inneren Energie abzüglich eines zur Temperatur proportionalen nicht verwertbaren „entropischen Anteils“.

Für $F(T,V,N)$ ergibt sich dadurch auch eine weitere Fundamentalgleichung der Form:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} dV + \sum_{j=1}^M \left(\frac{\partial F}{\partial N_j}\right)_{T,V,N_{i \neq j}} dN_j \quad (2.8)$$

Dabei muss gelten:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}, \quad p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}, \quad \mu_j = \left(\frac{\partial F}{\partial N_j}\right)_{T,V,N_{i \neq j}} \quad (2.9)$$

Das folgt aus dem Vergleich mit der Ableitung von Gleichung 2.7:

$$dF = d(U - TS) = dU - TdS - SdT \quad (2.10)$$

$$\stackrel{Gl. 2.5}{=} \underbrace{\left(T dS - p dV + \sum_{j=1}^M \mu_j dN_j \right)}_{dU} - T dS - S dT \quad (2.11)$$

$$dF = -S dT - p dV + \sum_{j=1}^M \mu_j dN_j \quad (2.12)$$

Durch Koeffizientenvergleich zwischen Gleichung 2.1 und Gleichung 2.12 folgt Gleichung 2.9

1.3 Statistische Grundlagen

Für den statistischen Teil sind einige kombinatorische und wahrscheinlichkeitstheoretische Zusammenhänge notwendig.

1.3.1 Unterscheidbarkeit

Die Entscheidung, ob Teilchen unterscheidbar oder ununterscheidbar sind wirkt sich statistisch gesehen auf die Anordnungsmöglichkeiten aus.

Unterscheidbarkeit bedeutet, dass es einen Unterschied macht, welches spezielle Teilchen in welchem Behälter ist. Am besten lässt sich das wie in Abbildung 1.2 grafisch veranschaulichen: die Farben Blau bzw. Rot erlauben eine Unterscheidung der einzelnen Teilchen, während nur graue Teilchen nicht unterscheidbare Teilchen repräsentieren.

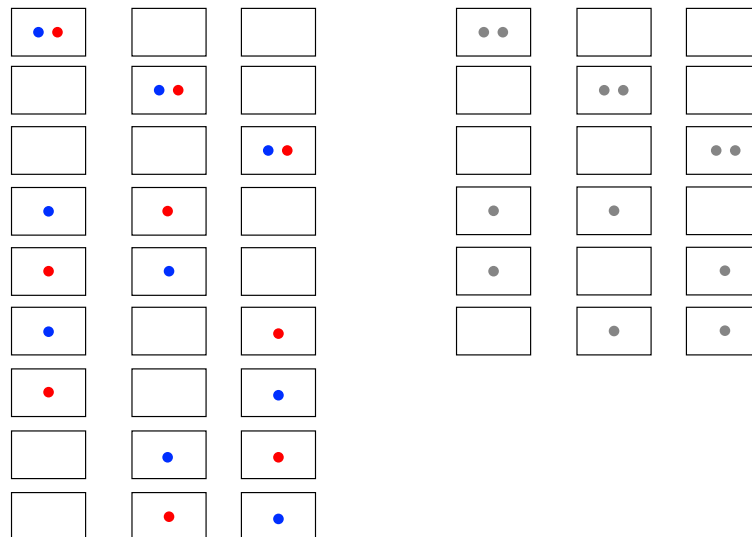


Abbildung 1.2: Grafische Verdeutlichung der Begriffe unterscheidbar (links) und ununterscheidbar (rechts) anhand der Anordnung von $n = 2$ Teilchen auf $m = 3$ Boxen. Generell erhält man bei unterscheidbaren Teilchen eine höhere Anzahl an Anordnungen

Man erkennt gut, dass bei einer möglichen Unterscheidung mehr verschiedene Anordnungsmöglichkeiten gegeben sind.

Jede Zeile in Abbildung 1.2 ist eine Anordnungsmöglichkeit. In der statistischen Physik wird jede Anordnungsmöglichkeit der Teilchen im Raum als „Mikrozustand“ bezeichnet.

Mikrozustände

Ein Mikrozustand ist eine konkrete Anordnung der Teilchen im Raum. Jeder Mikrozustand wird als „gleich wahrscheinlich“ angenommen.

Die Anzahl an Anordnungsmöglichkeiten der Teilchen entspricht der Anzahl an Mikrozuständen.

1.3.2 Berechnung der Anordnungsmöglichkeiten

Die Anzahl an Möglichkeiten $W_{\text{US}}(m,n)$, wie sich n unterscheidbare Teilchen in m Boxen anordnen lassen, und damit die Anzahl an möglichen Mikrozuständen, ist:

Die Anordnungsmöglichkeiten bei **unterscheidbaren** Teilchen

Die Anzahl der Möglichkeiten, wie sich n unterscheidbare Teilchen auf m verschiedene Boxen verteilen lassen ist:

$$W_{\text{US}}(m,n) = m^n \quad (3.1)$$

Für die Bestimmung der Anzahl an Anordnungsmöglichkeiten eignet sich der Binomialkoeffizient gut, welcher folgendermaßen für $n, k \in \mathbb{N} \cup \{0\}$ definiert ist als:

$$\binom{n}{k} = \frac{n!}{k! \cdot (n-k)!}$$

Der Binomialkoeffizient gibt die Anzahl an Möglichkeiten an, aus n Objekten k Objekte auszuwählen.

Für n ununterscheidbare Teilchen und m Boxen erhält man damit die Anzahl an möglichen Anordnungen $W_{\text{UUS}}(m,n)$:

Die Anordnungsmöglichkeiten bei **ununterscheidbaren** Teilchen

Die Anzahl der Möglichkeiten, wie sich n ununterscheidbare Teilchen auf m verschiedene Boxen verteilen lassen ist:

$$W_{\text{UUS}}(m,n) = \binom{m+n-1}{n} = \frac{(m+n-1)!}{n! \cdot (m-1)!} \quad (3.2)$$

Für das Beispiel in Abbildung 1.2 geht die Rechnung auf, denn für drei Boxen $m = 3$ und zwei Teilchen $n = 2$ erhält man:

$$W_{\text{US}}(m,n) = m^n = 3^2 = 9 \quad \checkmark \quad (3.3)$$

$$W_{\text{UUS}}(m,n) = \frac{(m+n-1)!}{n! \cdot (m-1)!} = \frac{(3+2-1)!}{2! \cdot (3-1)!} = \frac{\overbrace{4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1}^{4!}}{\underbrace{2 \cdot 1}_{2!} \cdot \underbrace{2 \cdot 1}_{2!}} = 6 \quad \checkmark \quad (3.4)$$

1.3.3 Diskrete Wahrscheinlichkeitsräume, Zufallsvariablen und Wahrscheinlichkeitsverteilungen

Im Folgenden soll der Wahrscheinlichkeitsbegriff etwas mathematisch präzisiert werden. Dies scheint notwendig, um über die verwendeten Objekte in der statistischen Thermodynamik sprechen zu können, ohne verschiedene Objekte zu vermengen.

Die theoretische Formalisierung folgt [2].

Für einen Wahrscheinlichkeitsraum, welcher die Grundlage für die Beschreibung zufälliger Vorgänge ist, braucht man drei Dinge:

1. Eine Grundmenge Ω aller möglichen Ereignisse.
2. Eine Menge aller beobachtbaren Ereignisse bzw. „Ausgänge“ $\mathcal{A}$.
3. Ein Wahrscheinlichkeitsmaß $\mathbb{P}$, welches jedem beobachtbaren Ereignis $A \in \mathcal{A}$ seine Wahrscheinlichkeit zuordnet.

Gemeinsam bildet das Tripel $(\Omega, \mathcal{A}, \mathbb{P})$ einen **Wahrscheinlichkeitsraum**.

Im physikalischen Kontext würde man den Grundraum Ω eher den **Phasenraum** nennen. Das wäre die Menge, welche alle möglichen Mikrozustände enthält.

Die Anzahl aller theoretisch beobachtbaren Ereignisse $\mathcal{A}$ wäre dann die Menge **aller möglichen Anordnungen** der Mikrozustände.

In der Regel ist diese Menge die Potenzmenge, also die Menge aller Teilmengen, des Grundraums. Im Allgemeinen muss es sich jedoch nur um eine Teilmenge der Potenzmenge handeln, $\mathcal{A} \subseteq \mathcal{P}(\Omega)$.

Das **Wahrscheinlichkeitsmaß** $\mathbb{P}$ ist eine Funktion, welche jedem Mikrozustand eine Wahrscheinlichkeit zuordnet.

Im Folgenden sollen die Begriffe und die Eigenschaften, welche vorausgesetzt werden, zusammengefasst werden.

Wahrscheinlichkeitsraum

Man nennt das Tripel $(\Omega, \mathcal{A}, \mathbb{P})$, wobei $\Omega \neq \emptyset$, $\mathcal{A} \subseteq \mathcal{P}(\Omega)$ und $\mathbb{P} : \mathcal{A} \rightarrow [0,1]$, einen **Wahrscheinlichkeitsraum**, falls folgende Eigenschaften erfüllt sind:

1. Die Menge $\mathcal{A}$ ist eine σ -Algebra. Das bedeutet:

- $\emptyset, \Omega \in \mathcal{A}$

Die leere Menge und die Grundmenge sind darin enthalten.

- $A \in \mathcal{A} \Rightarrow A^c \in \mathcal{A}$.

Falls ein beobachtbares Ereignis A enthalten ist, so muss auch das Komplement A^c , also das „Gegenereignis“ A tritt nicht ein, enthalten sein.

- $A_1, A_2, \dots \in \mathcal{A} \Rightarrow \bigcup_{i=1}^{\infty} A_i \in \mathcal{A}$

Die beobachtbaren Ereignisse sind abgeschlossen bezüglich der Vereinigung.

2. Das Wahrscheinlichkeitsmaß $\mathbb{P}$ muss folgende Eigenschaften erfüllen:

- $\forall A \in \mathcal{A} : 0 \leq \mathbb{P}(A) \leq 1$

Alle Elemente in $\mathcal{A}$ werden auf das Intervall $[0,1]$ abgebildet.

- $\mathbb{P}(\Omega) = 1$

Die Wahrscheinlichkeit des Grundraumes ist 1 (und damit die der leeren Menge 0).

- Wenn verschiedene Ergebnisse $A_i \in \mathcal{A}, i \in \mathbb{N}$ paarweise unabhängig sind, sich also nicht gegenseitig beeinflussen, so gilt:

$$\sum_{i=1}^{\infty} \mathbb{P}(A_i) = \mathbb{P}\left(\bigcup_{i=1}^{\infty} A_i\right) \quad (3.5)$$

Man nennt diese Eigenschaft σ -Additivität. Das bedeutet, dass man die Wahrscheinlichkeit von mehreren paarweise unabhängigen Ereignissen zusammen betrachtet durch Addition der einzelnen Wahrscheinlichkeiten erhält.

Im Folgenden sollen die Begriffe durch ein Beispiel verdeutlicht werden.

Beispiel 1. Münzwurf

Bei einem Münzwurf gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten: Kopf K oder Zahl Z . Die Grundmenge Ω , welche alle möglichen Ereignisse beinhaltet, ist also

$$\Omega = \{K, Z\}$$

Die Menge aller beobachtbaren Ergebnisse beim Durchführen eines Münzwurfes ist dann die Potenzmenge von Ω , also

$$\mathcal{A} = \mathcal{P}(\Omega) = \{\{\emptyset\}, \{K\}, \{Z\}, \{K, Z\}\}$$

Das Wahrscheinlichkeitsmaß $\mathbb{P}$ ist dann eine Abbildung $\mathbb{P} : \mathcal{A} \rightarrow [0,1]$ mit:

$$\begin{aligned}\mathbb{P}(\{\emptyset\}) &= 0 \\ \mathbb{P}(\{K\}) &= \frac{1}{2} \\ \mathbb{P}(\{Z\}) &= \frac{1}{2} \\ \mathbb{P}(\{K, Z\}) &= \mathbb{P}(\Omega) = 1\end{aligned}$$

Auf einen solchen Wahrscheinlichkeitsraum kann man dann eine **Zufallsvariable** X definieren. Eine Zufallsvariable ist eine Abbildung $X : \Omega \rightarrow \mathbb{R}$. Sie ordnet also einem bestimmten Ereignis $\omega \in \Omega$ einen bestimmten Zahlenwert zu.

Beispiel 2. Gewinn bei Münzwurf

Wenn man ein Gewinnspiel basierend auf einen Münzwurf spielt, kann man das mit einer Zufallsvariable X beschreiben. Beim Ereignis K gewinnt man 5 Euro, bei Z verliert man 5 Euro. Es gilt also :

$$\begin{aligned}X(K) &= 5 \\ X(Z) &= -5\end{aligned}$$

Zufallsvariablen

Zufallsvariablen ordnen **zufälligen Ereignissen** einen bestimmten Zahlenwert zu.

Für eben solche Zufallsvariablen kann man eine **Wahrscheinlichkeitsverteilung** definieren.

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung P_X der Zufallsvariable X ist eine Abbildung $P_X : S \rightarrow [0,1]$, welche einer Menge $S \subset \mathbb{R}$ die Wahrscheinlichkeit $\mathbb{P}(X \in S)$ zuordnet.

Das bedeutet, dem Wertebereich von X wird eine Wahrscheinlichkeit zugeordnet.

Anhand des vorherigen Beispiels wäre also die Wahrscheinlichkeitsverteilung P_X von X gegeben durch:

$$\begin{aligned}P_X(X = -5) &= \frac{1}{2} \\ P_X(X = 5) &= \frac{1}{2}\end{aligned}$$

Diskrete Wahrscheinlichkeitsverteilung

Eine **Wahrscheinlichkeitsverteilung** ordnet dem gesamten Wertebereich einer Zufallsvariable eine Wahrscheinlichkeit zu.

Im physikalischen Kontext werden wir mit einer Zufallsvariable $E(\nu_i)$ jedem zufälligen Mikrozustand $\nu_i \in \Omega$ seine Energie E_i zuordnen.

Gesucht wird dann die zugehörige Wahrscheinlichkeitsverteilung, welche im Einklang mit der Realität ist. Diese Verteilung wird für bestimmte Annahmen später die **Boltzmannverteilung** sein.

In Abbildung 3.5 ist zum Beispiel eine Wahrscheinlichkeitsverteilung dargestellt.

Die **Wahrscheinlichkeitsfunktion** p_i ordnet jedem möglichen Wert einer Zufallsvariable seine Wahrscheinlichkeit zu.

Wenn alle Ereignisse in $\mathcal{A}$ paarweise unabhängig sind, so beschreibt die Wahrscheinlichkeitsfunktion p_i die Wahrscheinlichkeitsverteilung P_X schon vollständig. Die kombinierten Wahrscheinlichkeiten mehrerer gleichwertiger Ereignisse folgen dann bereits aus der σ -Additivität. Im physikalischen Kontext nennt man das „Entartung“. Hat man z.B. 3 Mikrozustände p_i , $i \in \{1, 2, 3\}$ mit derselben Energie, dann ist der „Entartungsgrad“ 3 und man könnte auch die Wahrscheinlichkeit des Energieniveaus mit $3 \cdot p_i$ angeben.

Die Wahrscheinlichkeitsfunktion

Die Wahrscheinlichkeitsfunktion p_i , ordnet jedem der t Mikrozustände ν_i , $i \in \{1, 2, \dots, t\}$ seine Wahrscheinlichkeit zu.

Im Falle, dass alle $A_i \in \mathcal{A}$ paarweise unabhängig voneinander sind, beschreibt die Wahrscheinlichkeitsfunktion die Wahrscheinlichkeitsverteilung vollständig aufgrund der σ -Additivität aus Gleichung 3.5:

$$P_X(X \in S) = \sum_{x: X \in S} p(x)$$

Da in der statistischen Thermodynamik meist alle $A_i \in \mathcal{A}$ voneinander paarweise unabhängig sind, kann man die Begriffe Wahrscheinlichkeitsfunktion und Wahrscheinlichkeitsverteilung als austauschbar betrachten.

Einer Zufallsvariablen X lässt sich bei bekannter Wahrscheinlichkeitsverteilung ein Erwartungswert $E(X)$ zuordnen. Der Erwartungswert gibt an, welchen Zahlenwert die Zufallsvariable X im Mittel annimmt. Dazu werden die Werte $x \in X$ der Zufallsvariable X mit der jeweiligen Wahrscheinlichkeit p_x gewichtet und summiert:

$$E(X) = \sum_i x_i p_i(x_i)$$

Zum Beispiel haben Zufallsvariablen, welche den Gewinn in einem Spiel im Casino aus Sicht des Besuchers beschreibt, fast immer einen negativen Gewinnerwartungswert.

Dadurch verdient das Haus im Schnitt bei jedem angebotenen Spiel.

Abschließend sei noch zusammenfassend gesagt, dass wir es im Verlauf der Beschreibung der statistischen Thermodynamik mit drei verschiedenen „Arten“ von Wahrscheinlichkeit zu tun haben, welche alle in gewisser Weise mit dem Begriff „Wahrscheinlichkeit“ bezeichnet werden, prinzipiell jedoch verschiedene mathematische Abbildungen sind.

Präzisierung der verschiedenen Wahrscheinlichkeitsbegriffe

1. Das Wahrscheinlichkeitsmaß $\mathbb{P}$:

Das Wahrscheinlichkeitsmaß $\mathbb{P}$ gehört zum Wahrscheinlichkeitsraum $(\Omega, \mathcal{A}, \mathbb{P})$ selbst. Es legt fundamental fest, welche Wahrscheinlichkeit beobachtbare Ereignisse $A \in \mathcal{A}$ haben, es ist also eine Funktion $\mathbb{P} : \mathcal{A} \rightarrow [0,1]$.

Dabei ist es wichtig festzustellen: Es handelt sich um eine Funktion, welche einer **Menge**, also z.B. einem oder mehreren Mikrozustände, eine Zahl im Intervall $[0,1]$ zuordnet.

Im physikalischen Kontext legt man genau jene Größe durch die Annahme gleicher a priori Wahrscheinlichkeiten fest. Es handelt sich dabei um **keine** Wahrscheinlichkeitsverteilung.

Wahrscheinlichkeitsverteilungen gehören zu einer Zufallsvariable.

2. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung P_X einer Zufallsvariable X :

Die Abbildung $P_X : S \subset \mathbb{R} \rightarrow [0,1]$ ordnet einer Teilmenge von $\mathbb{R}$ bzw. einem Intervall des Wertebereichs der Zufallsvariablen X eine Zahl im Intervall $[0,1]$ zu.

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung gehört immer zu einer Zufallsvariable.

3. Die Wahrscheinlichkeitsfunktion p_i ordnet jedem einzelnen möglichen Wert bzw. Ausgang $X(x_i) \in \mathbb{R}$ einer Zufallsvariable seine Wahrscheinlichkeit zu.

$$p_i = P_X(X = x_i)$$

Im Falle von paarweiser Unabhängigkeit aller Elemente in $\mathcal{A}$ beschreibt das die Wahrscheinlichkeitsverteilung vollständig.

Im Folgenden wird meist nur von „Verteilung“ gesprochen, was aufgrund der paarweisen Unabhängigkeit kein Problem ist.

1.3.4 Statistisches Maß für Entropie

Die Entropie wurde in der makroskopischen Theorie schon verwendet. In der Statistik ergibt sich die auch Gibbs Entropie genannte Gleichung:

Gibbs Entropie

$$\frac{S}{k_B} = - \sum_{i=1}^t p_i \ln(p_i) \quad (3.6)$$

wobei p_i für $i \in \{1, 2, \dots, t\}$ die Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Mikrozustands ν_i bezeichnet. Es wird über alle Mikrozustände summiert, t ist also die Anzahl aller Mikrozustände.

Man kann den Ausdruck auch als Erwartungswert von $\ln(p_i)$ auffassen.

Der Faktor k_B wird Boltzmann-Konstante genannt. Das bedeutet, dass bis auf einen bestimmten Proportionalitätsfaktor die thermodynamische Entropie statistisch wie in Gleichung 3.6 bestimmt werden kann.

Bedeutung des Faktors k_B

Der Faktor k_B dient dazu, die Temperatur in der Einheit Kelvin (K) verwenden zu können. Auf einer fundamentalen Ebene hat die Temperatur eine „Energieeinheit“. Würde man die Temperatur jedoch direkt z.B. in Joule angeben wären alltägliche Größen für die Temperatur viel zu klein um damit bequem umgehen zu können denn:

$$k_B \approx 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Eine alltägliche Temperatur wie z.B. $T_K = 293,15\text{K} \cong 20^\circ\text{C}$ hätte einen Zahlenwert in Energieeinheiten von Joule T_J von $T_J = k_B T_K \approx 4 \cdot 10^{-21}\text{J}$, was äußerst unpraktisch wäre.

Der Grund für die Verwendung ist vergleichbar mit der Verwendung von Elektronenvolt anstatt Joule in manchen Kontexten (z.B. bei Vorgängen auf atomarer Ebene).

1.4 Wahrscheinlichkeitsverteilung mit maximaler Entropie ohne Zwangsbedingung

Gesucht wird jene Wahrscheinlichkeitsverteilung, welche den Entropieausdruck aus Gleichung 3.6 ohne Zwangsbedingungen maximiert.

Diese Wahrscheinlichkeitsverteilung ist gegeben durch:

Wahrscheinlichkeitsverteilung mit maximaler Entropie ohne Zwangsbedingungen

Die Gleichverteilung

$$p_i = \frac{1}{t} \quad \text{für } i = \{1, \dots, t\}$$

maximiert die Entropie, wenn es keine Zwangsbedingungen gibt.

Diese Behauptung soll nun belegt werden.

Wir variieren die Wahrscheinlichkeitsverteilung p_i und wollen dabei die Entropie maximieren. Alle Wahrscheinlichkeiten müssen in Summe 1 ergeben.

$$\sum_{i=1}^t p_i = 1 \Rightarrow \sum_{i=1}^t dp_i = 0 \quad (4.1)$$

Die Forderung, dass die Wahrscheinlichkeiten in Summe 1 ergeben ist äquivalent damit, dass die Summe der Ableitungen der Wahrscheinlichkeiten dp_i gleich 0 sein muss.

Gesucht ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung, welche die Entropie maximiert. Gelöst werden

kann dieses Problem mittels der Methode der Lagrange Multiplikatoren. Man sucht jenen Punkt, an welchem die Änderung der Entropie S bei Variation von p_i unter Beachtung der Normierungsbedingung verschwindet:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p_i} \right)_{p_j \neq i} - \alpha = 0 \quad (4.2)$$

$$- \left(\frac{\partial \sum_{i=1}^t p_i \ln(p_i)}{\partial p_i} \right) - \alpha = 0 \quad (4.3)$$

$$\Leftrightarrow -1 - \ln(p_i) - \alpha = 0 \quad (4.4)$$

$$\Rightarrow p_i = e^{-1-\alpha} \quad (4.5)$$

Wenn man die Normierungsbedingung aus Gleichung 4.1 anwendet, indem man durch $\sum_{i=1}^t p_i = t \cdot p_i = 1$ dividiert, erhält man die Gleichverteilung:

$$\frac{p_i}{\sum_{i=1}^t p_i} = \frac{p_i}{t \cdot p_i} = \frac{e^{-1-\alpha}}{t \cdot e^{-1-\alpha}} = \frac{1}{t}$$

1.5 Wahrscheinlichkeitsverteilung mit maximaler Entropie mit einer Zwangsbedingung

Im Falle einer Zwangsbedingung führt die Rechnung auf eine andere Verteilung:

Wahrscheinlichkeitsverteilung mit maximaler Entropie mit einer Zwangsbedingung

Die Exponentialverteilung

$$p_i = \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_{i=1}^t e^{-\beta \varepsilon_i}} \quad \text{für } i = \{1, \dots, t\}$$

maximiert die Entropie, wenn es eine Zwangsbedingung (z.B. festgelegter Energieerwartungswert $\langle \varepsilon \rangle$) gibt.

Die Größe β ist dabei der zur Zwangsbedingung gehörende Lagrange Multiplikator.

Diese Behauptung soll gezeigt werden.

Das kann wieder mit der Methode der Lagrange Multiplikatoren gezeigt werden. Die Nebenbedingungen sind dabei, dass alle Wahrscheinlichkeiten in Summe 1 ergeben müssen und dass der Erwartungswert der Verteilung über die gewählte Zufallsvariable (z.B. Energie) festgelegt

ist:

$$g(p_1, p_2, \dots, p_n) = \sum_{i=1}^t p_i = 1 \Rightarrow \sum_{i=1}^t dp_i = 0 \quad (5.1)$$

$$h(p_1, p_2, \dots, p_n) = \langle \varepsilon \rangle = \frac{E}{N} = \sum_{i=1}^t p_i \varepsilon_i \Rightarrow \sum_{i=1}^t \varepsilon_i dp_i = 0 \quad (5.2)$$

Durch die Anwendung der Lagrange Multiplikatoren erhält man:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p_i} \right)_{p_j \neq i} - \alpha \left(\frac{\partial g}{\partial p_i} \right)_{p_j \neq i} - \beta \left(\frac{\partial h}{\partial p_i} \right)_{p_j \neq i} = 0 \quad \text{für } i = 1, 2, \dots, n \quad (5.3)$$

Die partiellen Ableitungen ergeben jeweils:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p_i} \right)_{p_j \neq i} = -1 - \ln(p_i), \quad \left(\frac{\partial g}{\partial p_i} \right)_{p_j \neq i} = 1, \quad \left(\frac{\partial h}{\partial p_i} \right)_{p_j \neq i} = \varepsilon_i \quad (5.4)$$

Durch Einsetzen von Gleichung 5.4 in Gleichung 5.3 erhält man t Gleichungen der Form:

$$-1 - \ln(p_i) - \alpha - \beta \varepsilon_i = 0 \quad (5.5)$$

$$\Leftrightarrow p_i = e^{-1-\alpha-\beta \varepsilon_i} \quad (5.6)$$

Wie zuvor kann man die Normierungsbedingung in Gleichung 5.1 anwenden (Division durch 1) und man erhält:

$$p_i = \frac{p_i}{\sum_{i=1}^t p_i} = \frac{e^{-1-\alpha-\beta \varepsilon_i}}{\sum_{i=1}^t e^{-1-\alpha-\beta \varepsilon_i}} = \frac{\cancel{e^{-1}}^\alpha \cdot e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_{i=1}^t \cancel{e^{-1}}^\alpha \cdot e^{-\beta \varepsilon_i}} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_{i=1}^t e^{-\beta \varepsilon_i}} \quad (5.7)$$

Der Nenner in Gleichung 5.7 wird als Zustandssumme Q definiert:

$$Q = \sum_{i=1}^t e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (5.8)$$

Diese Exponentialverteilung, welche die Entropie unter dem vorgegebenen Energieerwartungswert maximiert, ist im Wesentlichen die mathematische Form der Boltzmannverteilung.

1.6 Boltzmannverteilung

Die Boltzmannverteilung ist jene Wahrscheinlichkeitsverteilung, welche die Entropie unter der Zwangsbedingung einer festgelegten **mittleren** Energie maximiert. Im Falle der Boltzmannverteilung geht man davon aus, dass das betrachtete System im thermischen Gleichgewicht mit einem umgebenden Wärmebad steht. Ein Wärmebad ist eine Modellannahme eines Systems mit fester Temperatur und theoretisch unendlich großer Wärmekapazität. Genau diese physikalische Vorstellung ist der Grund, warum man die **mittlere** Energie des Systems, das in thermischen Kontakt mit dem Wärmebad ist, als konstant und „fixiert“ annimmt.

Man nennt ein System mit diesen Grundannahmen auch **kanonisches Ensemble**. Bei diesem werden die Teilchenzahl n , das Volumen V und die Temperatur T (thermisches Gleichgewicht

mit Wärmebad) als konstant betrachtet.

Der Erwartungswert der Energie des Systems wird als die makroskopische innere Energie angenommen und festgelegt. Das System muss diese Zwangsbedingung erfüllen:

Die innere Energie U entspricht dem statistischen Energieerwartungswert $\langle E \rangle$

$$U = \langle E \rangle = \sum_{j=1}^t p_j E_j \quad (6.1)$$

Da das Problem mathematisch äquivalent zu Kapitel 1.5 ist, lautet die Boltzmannverteilung mit $\beta = 1/(k_B T)$ [19, S. 66] und t verschiedenen Mikrozuständen:

Die Boltzmannverteilung entspricht der Wahrscheinlichkeitsverteilung im kanonischen Ensemble

$$p_j = \frac{e^{-\frac{E_j}{k_B T}}}{\sum_{j=1}^t e^{-\frac{E_j}{k_B T}}} = \frac{e^{-\frac{E_j}{k_B T}}}{Q}, \quad j \in \{1, \dots, t\}, \quad t \in \mathbb{N} \quad (6.2)$$

Wobei man Q die kanonische Zustandssumme nennt:

Kanonische Zustandssumme

$$Q = \sum_{j=1}^t e^{-\frac{E_j}{k_B T}} \quad (6.3)$$

Daraus folgt **im Gleichgewicht** bereits die gesamte Thermodynamik. Sie ist die „Normierung“ im kanonischen Ensemble und enthält implizit schon alle thermodynamischen Informationen über das System.

1.6.1 Makroskopische thermodynamische Größen im kanonischen Ensemble

Aus einer gegebenen Boltzmannverteilung und deren Zustandssumme Q lassen sich im kanonischen Ensemble mit festen T, V und n alle makroskopischen Größen herleiten. Innere Energie U und Entropie S ergeben sich im Allgemeinen aus bestimmten Erwartungswerten. Die innere Energie U ist der Erwartungswert der Energie über alle t Energieniveaus:

$$U = \langle E \rangle = \sum_{i=1}^t p_i \cdot E_i \quad (6.4)$$

$$= \frac{1}{Q} \sum_{i=1}^t E_i e^{-\beta E_i} \quad (6.5)$$

Die Summe kann man jedoch als Ableitung der Zustandssumme Q nach β ausdrücken:

$$\frac{\partial Q}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{i=1}^t e^{-\beta E_i} = - \sum_{i=1}^t E_i e^{-\beta E_i} \quad (6.6)$$

Durch Kombination von Gleichung 6.6 und 6.5 erhält man:

$$U = -\frac{1}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial \beta} \right) = -\frac{\partial \ln(Q)}{\partial \beta} \quad (6.7)$$

Die Entropie ist durch Gleichung 3.6 gegeben:

$$\frac{S}{k_B} = - \sum_{i=1}^t p_i \ln(p_i) \quad (6.8)$$

$$\Rightarrow \frac{S}{k_B} = - \sum_{i=1}^t \underbrace{\left(\frac{1}{Q} e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \right)}_{p_i} \cdot \underbrace{\left(\ln \left(\frac{1}{Q} \right) - \frac{E_i}{k_B T} \right)}_{\ln(p_i)} \quad (6.9)$$

$$\stackrel{6.5, 6.3}{\Leftrightarrow} \boxed{S = k_B \ln(Q) + \frac{U}{T}} \quad (6.10)$$

$$\Leftrightarrow S = k_B \ln(Q) + k_B T \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right) \quad (6.11)$$

Aus Gleichung 6.7 und 6.10 lassen sich bereits alle weitere thermodynamischen Größen durch die makroskopischen Zusammenhänge berechnen.

Alle benötigten thermodynamischen Größen sind in Tabelle 1.1 dargestellt.

Innere Energie U	$U = -\frac{\partial \ln(Q)}{\partial \beta}$
Entropie S	$S = k_B \ln(Q) + \frac{U}{T}$
Freie Energie F	$F = U - TS = -k_B T \ln(Q)$
Chemisches Potential μ	$\mu = \frac{\partial F}{\partial n} = -k_B T \frac{\partial \ln(Q)}{\partial n}$
Druck P	$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = k_B T \frac{\partial \ln(Q)}{\partial V}$

Tabelle 1.1: Tabelle der thermodynamischen Größen im kanonischen Ensemble. Alle Größen sind durch die Zustandssumme Q vollständig charakterisiert.

Kapitel 2

Thermodynamisches Modellsystem

Im Alltag übliche thermodynamische Systeme enthalten in der Regel sehr viele Teilchen und sind im Allgemeinen nicht analytisch lösbar.

Es soll ein einfaches thermodynamisches Modell erstellt werden, welches analytisch gelöst und simuliert wird aber einige Eigenschaften von komplizierteren Modellen erhält.

2.1 Beschreibung des Modells

Für das Modell geht man von einem kanonischen Ensemble aus, es befindet sich also im thermischen Gleichgewicht mit einem Wärmebad und daher ist die Temperatur T konstant. Auch n und m werden durch eine „Wand“ konstant gehalten.

Daraus ergibt sich für die vorliegende Wahrscheinlichkeitsverteilung die Boltzmannverteilung mit der Zustandssumme Q wie in Kapitel 1.6 beschrieben.

$$p_j = \frac{e^{-\frac{E_j}{k_B T}}}{\sum_{j=1}^t e^{-\frac{E_j}{k_B T}}} = \frac{e^{-\frac{E_j}{k_B T}}}{Q} \quad (1.1)$$

Das System besteht aus m Boxen und n Teilchen, welche prinzipiell sowohl als unterscheidbar als auch ununterscheidbar betrachtet werden können.

Die Anzahl der Boxen m ist aus thermodynamischer Sicht proportional zum Volumen $V = m \cdot V_0$.

Die Energie E_ν eines bestimmten Mikrozustandes ν wird dabei vereinfacht folgendermaßen festgelegt:

$$E_\nu = \begin{cases} -\kappa \ (\kappa > 0) & \text{falls alle Teilchen in einem Behälter} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Es handelt sich dabei im Wesentlichen um die Zufallsvariable, für welche eine Wahrscheinlichkeitsverteilung gesucht wird.

In Abbildung 2.1 ist das System beispielhaft für $n = 2$ Teilchen und $m = 3$ Boxen grafisch dargestellt.

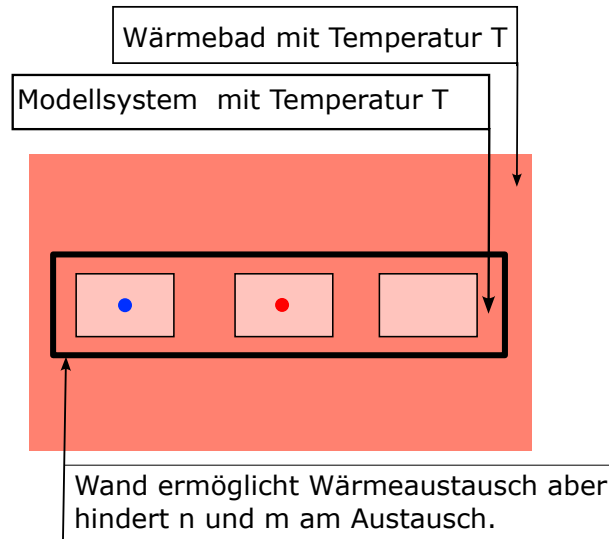


Abbildung 2.1: Grafische Darstellung des Modellsystems. Das System befindet sich im thermischen Gleichgewicht mit einem Wärmebad und durch eine Wand werden n und m konstant gehalten. Damit sind die Variablen T , n und m (zeitlich) konstant.

2.2 Analytische Lösung für unterscheidbare Teilchen

Dieses System ist analytisch lösbar. Im folgenden Kapitel werden die thermodynamischen Größen Entropie S , innere Energie U , freie Energie F , Druck P und chemisches Potential μ berechnet.

Für die Berechnungen in der statistischen Mechanik ist eine Größe besonders bedeutend, die **Zustandssumme** Q .

Für das vorliegende Modellsystem mit n Teilchen und m Boxen gibt es m mögliche Mikrozustände, welche Energie $-\kappa$ haben und $m^n - m$ Mikrozustände, welche Energie 0 haben. Die Summe der Wahrscheinlichkeiten der Zustände über alle möglichen Mikrozustände und damit die Zustandssumme für das Modellsystem Q ist daher:

$$Q = \underbrace{m \cdot e^{\frac{\kappa}{k_B T}}}_{m \text{ Zustände mit Energie } -\kappa} + \underbrace{(m^n - m) \cdot e^{\frac{0}{k_B T}}}_{m^n - m \text{ Zustände mit Energie } 0} \quad (2.1)$$

Zustandssumme im Modellsystem

$$Q = m \cdot e^{\frac{\kappa}{k_B T}} + m^n - m \quad (2.2)$$

$$\Leftrightarrow Q = m \cdot e^{\beta \kappa} + m^n - m \quad (2.3)$$

2.2.1 Freie Energie und innere Energie

In Tabelle 1.1 ist die Gleichung für die freie Energie und innere Energie angegeben:

Freie Energie F im Modellsystem

$$F = -k_B T \ln(Q) \quad (2.4)$$

Für die innere Energie erhält man:

$$U = -\frac{\partial \ln(Q)}{\partial \beta} \quad (2.5)$$

$$U = -\frac{\partial \ln(m \cdot e^{\beta \kappa} + m^n - m)}{\partial \beta} \quad (2.6)$$

$$U = -\frac{m \kappa e^{\beta \kappa}}{\underbrace{m e^{\beta \kappa} + m^n - m}_Q} \quad (2.7)$$

Innere Energie U im Modellsystem

$$U = -\frac{m \kappa e^{\beta \kappa}}{Q} \quad (2.8)$$

2.2.2 Druck und chemisches Potential

Wenn man annimmt, dass jede Box ein bestimmtes Volumen V_0 hat, dann ist das Volumen V des Gesamtsystems gegeben durch $V = m \cdot V_0$. Betrachtet wird die Größe $P = \tilde{P} V_0$, wobei $\tilde{P}$ der Druck nach Definition in der Zustandsgleichung 2.9 ist. Die Größe P ist also zum Druck $\tilde{P}$ bis auf den Faktor V_0 proportional. Dann erhält man für diesen „ans Modell angepassten“ Druck P :

$$P = -\frac{\partial F}{\partial m} \quad (2.9)$$

$$P = +\frac{\partial k_B T \ln(Q)}{\partial m} \quad (2.10)$$

$$P = k_B T \frac{\partial \ln(m \cdot e^{\beta \kappa} + m^n - m)}{\partial m} \quad (2.11)$$

$$P = k_B T \frac{e^{\beta \kappa} + n \cdot m^{n-1} - 1}{\underbrace{m \cdot e^{\beta \kappa} + m^n - m}_Q} \quad (2.12)$$

Druck P im Modellsystem

$$P = k_B T \cdot \frac{e^{\beta \kappa} + n \cdot m^{n-1} - 1}{Q} \quad (2.13)$$

Für das chemische Potential führt die Rechnung auf:

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial n} \quad (2.14)$$

$$\mu = -k_B T \frac{\ln(Q)}{\partial n} \quad (2.15)$$

$$\mu = -k_B T \frac{\ln(m \cdot e^{\beta\kappa} + m^n - m)}{\partial n} \quad (2.16)$$

$$\mu = -k_B T \frac{m^n \cdot \ln(m)}{\underbrace{m \cdot e^{\beta\kappa} + m^n - m}_Q} \quad (2.17)$$

Chemisches Potential μ im Modellsystem

$$\mu = -k_B T \frac{m^n \cdot \ln(m)}{Q} \quad (2.18)$$

2.2.3 Drei äquivalente Zugänge zur Entropie

Für die Entropie gibt es mehrere Beschreibungen, die alle äquivalent sind. Alle führen auf den Ausdruck:

Entropie S im Modellsystem

$$\frac{S}{k_B} = \ln(Q) - \frac{\beta\kappa m e^{\beta\kappa}}{Q} \quad (2.19)$$

Die verschiedenen Zugänge lauten:

1. Erster Zugang:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} \quad (2.20)$$

2. Zweiter Zugang:

$$S = \frac{U - F}{T} \quad (2.21)$$

3. Dritter Zugang:

$$S = -k_B \sum_{\nu} p_{\nu} \ln(p_{\nu}) \quad (2.22)$$

Nun soll die Äquivalenz der drei Zugänge gezeigt werden:

Man erhält für S mit dem Zusammenhang aus Gleichung 2.20:

$$\begin{aligned}
 S &= -\frac{\partial F}{\partial T} \\
 &= \frac{\partial k_B T \ln(m \cdot e^{\frac{\kappa}{k_B T}} + m^n - m)}{\partial T} \\
 &= k_B \ln(Q) + \cancel{k_B T} \cdot \frac{1}{Q} \cdot m e^{\frac{\kappa}{k_B T}} \cdot \frac{\kappa}{\cancel{k_B T^2}} \\
 S &= k_B \ln(Q) - \frac{\kappa \cdot m \cdot e^{\frac{\kappa}{k_B T}}}{T \cdot Q} \\
 \Leftrightarrow \boxed{\frac{S}{k_B} = \ln(Q) - \frac{\beta \kappa m e^{\beta \kappa}}{Q}}
 \end{aligned}$$

Für den Zusammenhang aus Gleichung 2.21 erhält man:

$$\begin{aligned}
 S &= \frac{U - F}{T} \\
 \stackrel{2.8}{\Leftrightarrow} S &= \frac{1}{T} \left(-\underbrace{\frac{m \kappa e^{\beta \kappa}}{m e^{\beta \kappa} + m^n - m}}_Q + k_B T \ln(Q) \right) \\
 \Leftrightarrow S &= k_B \ln(Q) - \frac{\kappa m e^{\beta \kappa}}{Q T} \\
 \Leftrightarrow \boxed{\frac{S}{k_B} = \ln(Q) - \frac{\beta \kappa m e^{\beta \kappa}}{Q}}
 \end{aligned}$$

Schließlich erhält man über den statistischen Zugang der Gibbs Entropie aus Gleichung 2.22:

$$\begin{aligned}
\frac{S}{k_B} &= - \sum_{\nu} p_{\nu} \ln(p_{\nu}) \\
\frac{S}{k_B} &= - \left(\underbrace{m \cdot \frac{e^{\beta\kappa}}{Q} \cdot \ln\left(\frac{e^{\beta\kappa}}{Q}\right)}_{m \text{ Zustände mit Energie } -\kappa} + \underbrace{(m^n - m) \cdot \frac{\overset{1}{e^{-\beta \cdot 0}}}{Q} \cdot \ln\left(\frac{e^{-\beta \cdot 0}}{Q}\right)}_{(m^n - m) \text{ Zustände mit Energie } 0} \right) \\
\frac{S}{k_B} &= - \left(m \cdot \frac{e^{\beta\kappa}}{Q} \cdot \ln\left(\frac{e^{\beta\kappa}}{Q}\right) + (m^n - m) \cdot \frac{1}{Q} \cdot \ln\left(\frac{1}{Q}\right) \right) \\
\frac{S}{k_B} &= - \frac{1}{Q} \cdot \left(m e^{\beta\kappa} \cdot \left(\underbrace{\ln(e^{\beta\kappa})}_{\beta\kappa} - \ln(Q) \right) + (m^n - m) \cdot \left(\underbrace{\ln(1)}_0 - \ln(Q) \right) \right) \\
\frac{S}{k_B} &= - \frac{1}{Q} \cdot (m\beta\kappa e^{\beta\kappa} - m e^{\beta\kappa} \ln(Q) - m^n \ln(Q) + m \ln(Q)) \\
\frac{S}{k_B} &= - \frac{1}{Q} \cdot (m\beta\kappa e^{\beta\kappa} - \ln(Q) \cdot \underbrace{(m e^{\beta\kappa} + m^n - m)}_Q) \\
\boxed{\frac{S}{k_B} = \ln(Q) - \frac{\beta\kappa m e^{\beta\kappa}}{Q}}
\end{aligned}$$

Alle diese Betrachtungsweisen führen auf dasselbe Ergebnis und sind daher Äquivalent, jedoch steckt hinter jedem Zugang eine andere Grundvorstellung.

Der erste Zugang kann folgendermaßen interpretiert werden: Die Entropie S ist jener Faktor, welcher zur Abnahme der freien Energie F bei einer Temperaturänderung führt. So gesehen ist die Entropie eine Art „Temperatur“ bzw. „Druck“ für die Abnahme der freien Energie F . Je höher die Entropie, umso mehr verringert sich die freie Energie bei einer Temperaturänderung.

Der zweite Zugang sagt aus, dass die Entropie jene Größe ist, welche in einem Prozess angibt, welcher Anteil des Prozesses auf thermischen Weg über Q passiert. $U - F$ ist jener Anteil im Prozess, welcher thermisch passiert, also Q . Es beschreibt die „Proportionalität“ für die Prozessgröße Q mit der Temperatur T .

Der dritte Zugang ist ein rein statistischer. Es ist nicht unmittelbar klar, dass dieser Ausdruck etwas mit den anderen zu tun hat. Die Rechnung zeigt jedoch, dass dieser Ansatz zum gleichen Ergebnis führt.

2.3 Plots und Diskussion der Einflussfaktoren

Man kann diese Größen nun grafisch darstellen. Dazu werden alle Größen für fixe n und m und variabler Temperatur T gezeichnet. In Abbildung 2.2 sind die Größen für $n = 20$ dargestellt. In Abbildung 2.3 sind sie für $n = 200$ dargestellt.

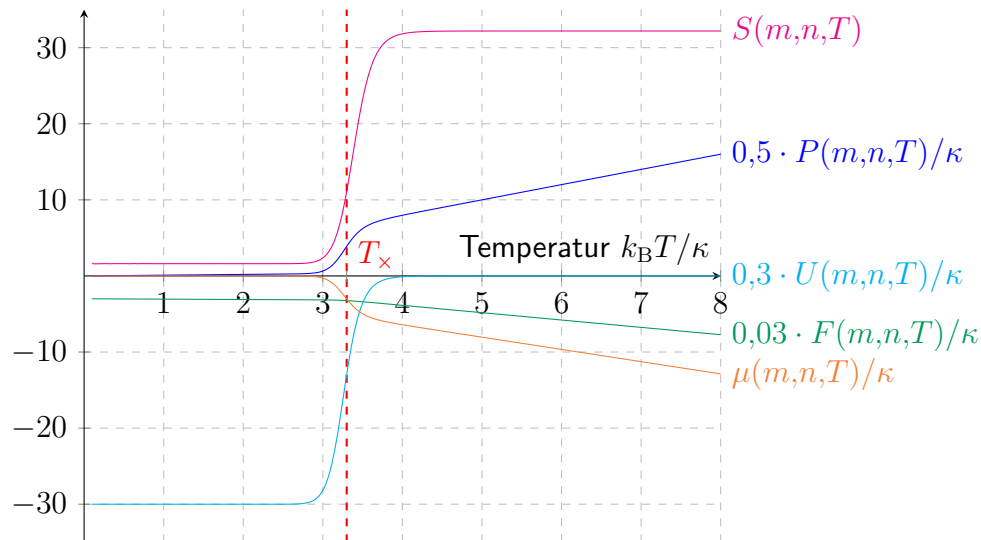


Abbildung 2.2: Entropie S , um den Faktor 0,03 skalierte freie Energie F , um den Faktor 0,5 skaliertes Druck P , um den Faktor 0,3 skalierte innere Energie U und chemisches Potential μ in einer Grafik. Die Skalierung dient dazu, dass Verhalten aller Größen in einer Grafik darstellen zu können. T_x ist die ungefähre Übergangstemperatur.
 $m = 5$ und $n = 20$.

Man kann deutlich ein „Sprungverhalten“ bei allen Größen bei einer bestimmten Übergangstemperatur T_x erkennen.

Dieser Übergang wird mit wachsender Teilchenanzahl n immer „schärfer“, wie man in Abbildung 2.3 gut erkennen kann. So ein Sprungverhalten nennt man auch **Phasenübergang**. In diesem Fall handelt es sich um einen „Pseudophasenübergang“, da die Funktionen stetig differenzierbar sind („knickfrei“) und selbst bei unendlicher Differentiation keine Sprungstelle im Sinne von mathematischen Unstetigkeitsstellen aufweist.

Pseudophasenübergang im Modellsystem

Die sprungähnliche (aber stetige) Änderung der thermodynamischen Fundamental- und Zustandsgrößen nennt man Pseudophasenübergang.

Er stellt ein vereinfachtes Modell für einen Phasenübergang dar, welcher zumindest nach endlicher Differenzierung eine Unstetigkeitsstelle im Temperaturverlauf einer bestimmten Größe aufweist. Ist die betrachtete Größe $n - 1$ mal stetig differenzierbar so spricht man von einem Phasenübergang n -ter Ordnung (Klassifikation nach Ehrenfest). [22, S. 132]

Diese Übergangstemperatur kann man auch rechnerisch bestimmen.

Dazu bietet es sich an, die Besetzungswahrscheinlichkeit zu betrachten, also die Wahrscheinlichkeit dafür, dass alle Teilchen in einer Box sind.

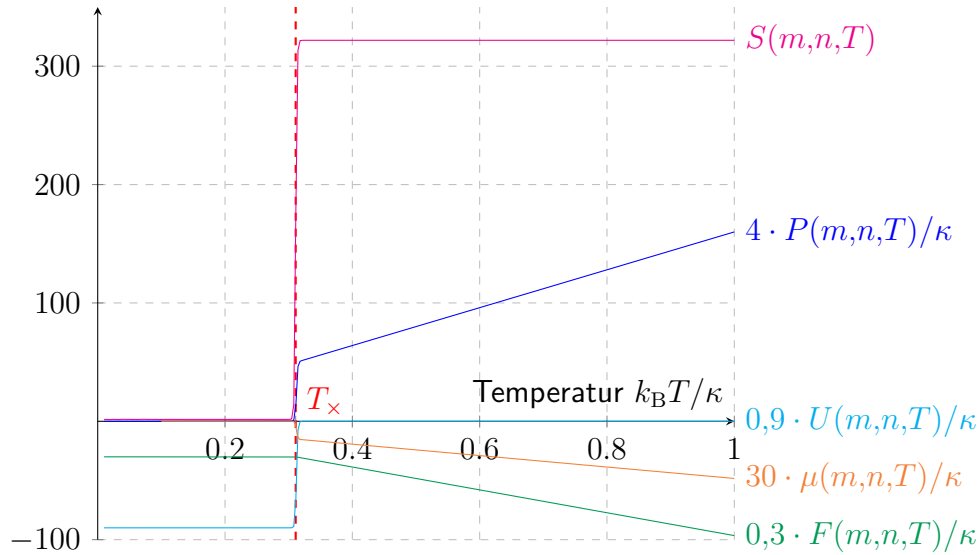


Abbildung 2.3: Entropie S , um den Faktor 0,3 skalierte freie Energie F , um den Faktor 4 skaliertes Druck P , um den Faktor 0,9 skalierte innere Energie U und um den Faktor 30 skaliertes chemisches Potential μ in einer Grafik. T_x ist die ungefähre Übergangstemperatur. $m = 5$ und $n = 200$.

Die Besetzungswahrscheinlichkeit (eine Box ist voll besetzt) ist gegeben durch den Ausdruck

$$p_0 = \frac{m e^{\beta \kappa}}{m e^{\beta \kappa} + m^n - m} \quad | \quad \text{Erweitern mit } \frac{1}{m e^{\beta \kappa}} \quad (3.1)$$

$$\Leftrightarrow p_0 = \frac{1}{1 + (m^{(n-1)} - 1) \cdot e^{-\beta \kappa}} \quad (3.2)$$

$$\Leftrightarrow p_0 = \frac{1}{1 + (m^{(n-1)} - 1) \cdot e^{-\frac{\kappa}{k_B T}}} \quad (3.3)$$

$$(3.4)$$

Besetzungswahrscheinlichkeit p_0 im Modellsystem

$$p_0 = \frac{1}{\underbrace{1}_{\text{unabhängig von } T} + \underbrace{(m^{(n-1)} - 1) \cdot e^{-\frac{\kappa}{k_B T}}}_{\text{abhängig von } T}} \quad (3.5)$$

Für $T \rightarrow 0$ erhält man $e^{-\frac{\kappa}{k_B T}} \rightarrow 0$ und daher

$$\lim_{T \rightarrow 0} p_0 = 1$$

Für $T \rightarrow \infty$ erhält man $e^{-\frac{\kappa}{k_B T}} \rightarrow 1$ und daher

$$\lim_{T \rightarrow \infty} p_0 = \frac{m}{m^n}$$

Mit steigender Teilchenzahl n nähert sich die Besetzungswahrscheinlichkeit für $T \rightarrow \infty$ dem Wert 0 an.

Grenzwertverhalten der Besetzungswahrscheinlichkeit

$$p_0 \xrightarrow{T \rightarrow 0} 1$$

$$p_0 \xrightarrow{T \rightarrow \infty} \frac{m}{m^n} \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 0$$

Für $m, n \gg 1$ kann man aufgrund des Grenzwertverhaltens folgern, dass der Übergangspunkt genau dort sein sollte, wo $p_0 = 1/2$ gilt. Damit diese Bedingung erfüllt ist muss der temperaturabhängige Term in Gleichung 3.5 gleich 1 sein:

$$\underbrace{(m^{(n-1)} - 1)}_{m, n \gg 1 \Rightarrow \approx m^n} \cdot e^{-\frac{\kappa}{k_B T_\times}} = 1$$

$$\Leftrightarrow m^n \cdot e^{-\frac{\kappa}{k_B T_\times}} = 1$$

$$\Leftrightarrow m^n = e^{\frac{\kappa}{k_B T_\times}}$$

$$\Leftrightarrow n \cdot \ln(m) = \frac{\kappa}{k_B T_\times}$$

$$\Leftrightarrow k_B T_\times = \frac{\kappa}{n \cdot \ln(m)}$$

Übergangstemperatur $T_\times$ im Modellsystem

$$\frac{k_B T_\times}{\kappa} = \frac{1}{n \cdot \ln(m)}$$

Man kann im Vergleich von Abbildung 2.2 und 2.3 erkennen, dass diese Temperatur linear mit der Teilchenzahl n und logarithmisch mit der Anzahl an Boxen m abnimmt (indirekt proportional).

Für alle Größen lassen sich Grenzwerten (nicht immer Grenzwerte) finden. Für sehr großes $T \rightarrow \infty$:

Grenzwertverhalten für hohe Temperaturen im Modellsystem

$$\lim_{T \rightarrow \infty} S(m, n, T) = k_B \cdot n \cdot \ln(m)$$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} U(m, n, T) = \frac{\kappa}{m^{n-1}}$$

$$T \rightarrow \infty \Rightarrow P(m, n, T) \approx k_B T \frac{n}{m}$$

$$T \rightarrow \infty \Rightarrow F(m, n, T) \approx -k_B \cdot T \cdot n \cdot \ln(m)$$

$$T \rightarrow \infty \Rightarrow \mu(m, n, T) \approx -k_B \cdot T \cdot \ln(m)$$

Für ein besseres Verständnis der Abhängigkeiten von verschiedenen Variablen kann man auch beliebige Größen, z.B. die Entropie, in einer 3D Grafik in Abhängigkeit von zwei Variablen betrachten.

Entropie S in Abhängigkeit von Temperatur T und Teilchenanzahl n

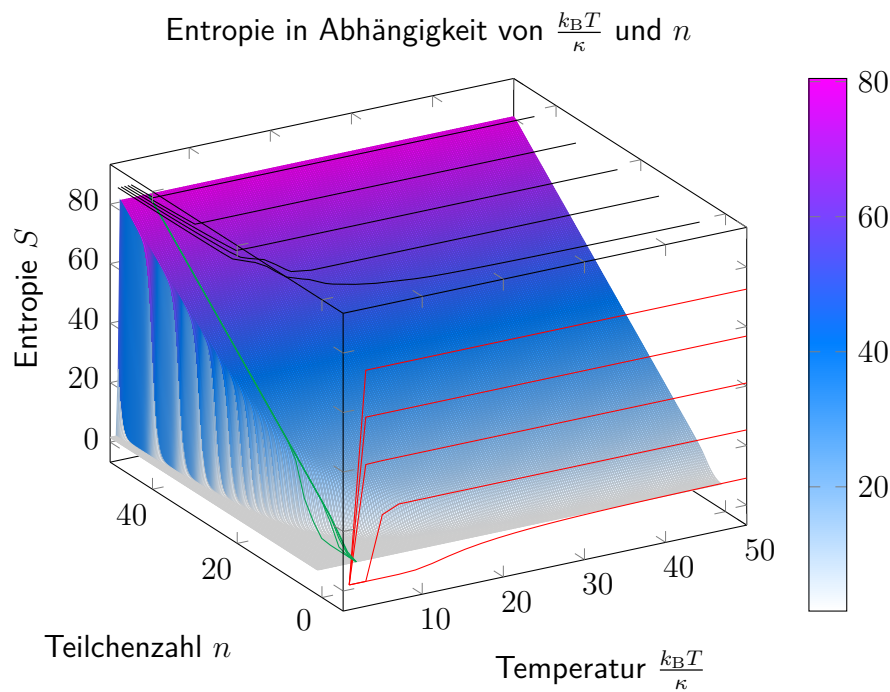


Abbildung 2.4: 3DPlot der Entropie bei konstanter Behälteranzahl $m = 5$.

Man erkennt in Abbildung 2.4, dass sich die „Sprunghöhe“ linear mit der Teilchenzahl n erhöht. Die Übergangstemperatur nimmt mit steigenden n ab. Wie sieht es im Vergleich dazu mit der Behälteranzahl m anstatt der Teilchenanzahl n aus?

Entropie S in Abhängigkeit von Temperatur T und Behälteranzahl m

Im Vergleich zu Abbildung 2.4 ist der Anstieg mit der Behälterzahl m in Abbildung 2.5 viel langsamer. An der roten Projektion der Temperatur/Entropie Achse sieht man im Vergleich, dass die Sprunghöhe mit der Behälteranzahl m nur logarithmisch zunimmt, anders als zuvor linear (immer gleiche Abstände in Abbildung 2.4).

Um diese Dynamik noch mehr zu verdeutlichen kann man die Entropie in Abhängigkeit von n und m darstellen.

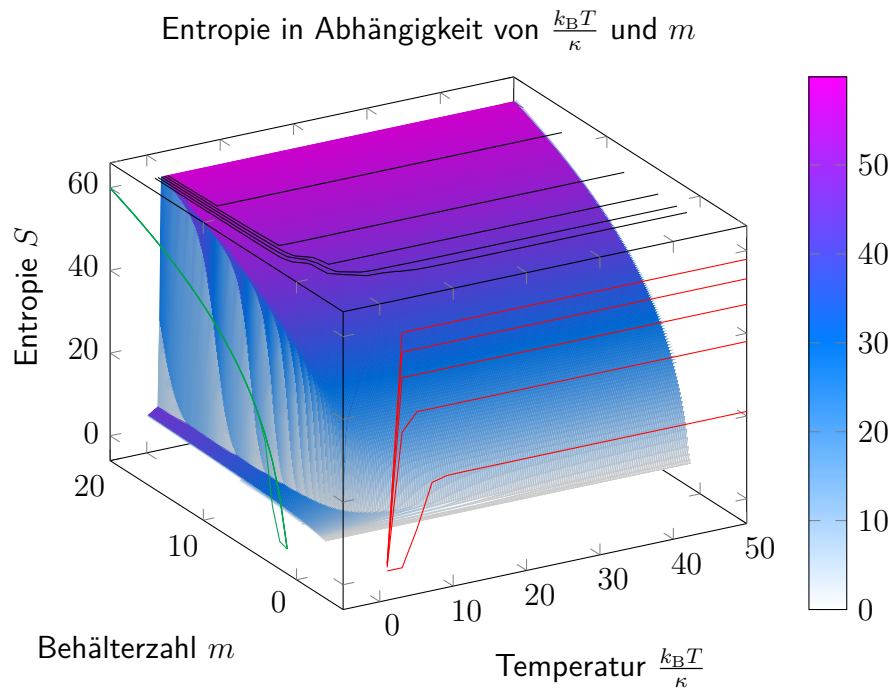


Abbildung 2.5: 3DPlot der Entropie bei konstanter Teilchenzahl $n = 20$.

Entropie S in Abhängigkeit von Behälteranzahl m und Teilchenanzahl n

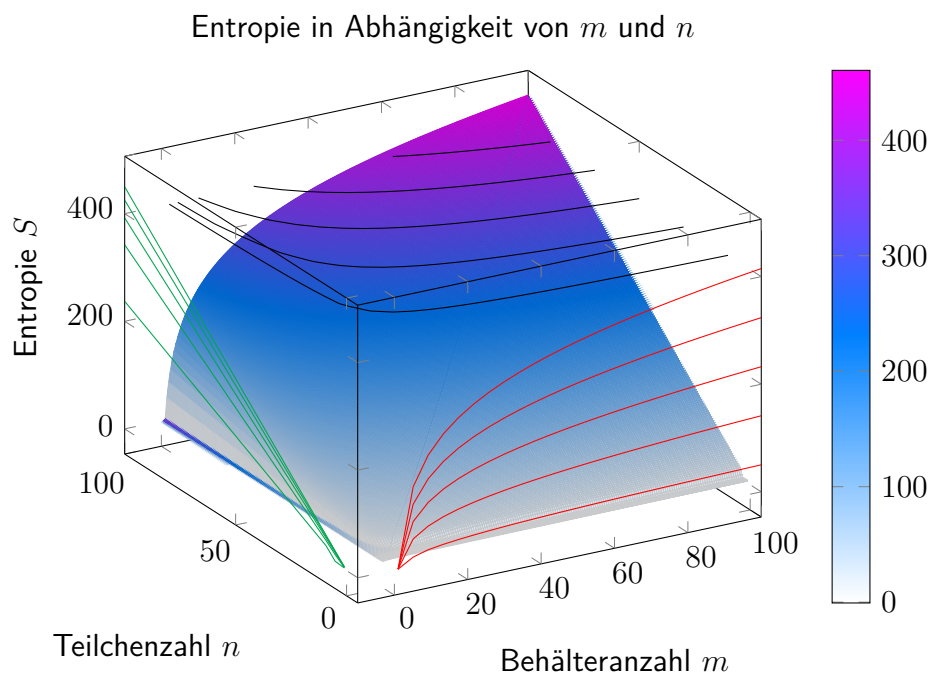


Abbildung 2.6: 3DPlot der Entropie bei konstanter Temperatur $k_B T / \kappa = 20$.

In Abbildung 2.6 lässt sich einfach ablesen, dass die Abhängigkeit von n viel stärker ist als von m . Während m (rote Projektion) nur logarithmisch einfließt erkennt man bei n (grüne Projektion) einen deutlichen linearen Zusammenhang. Daher lässt sich festhalten:

Einfluss von n und m auf die Entropie

Die Teilchenzahl n hat einen viel stärkeren Einfluss auf die thermodynamischen Größen als die Behälterzahl m . Wenn beide sehr groß sind ist der Einfluss von m beinahe vernachlässigbar klein denn:

$$\lim_{n,m \rightarrow \infty} \frac{\ln(m)}{n} = 0 \quad (3.6)$$

Der Einfluss der Anzahl an Boxen verschwindet im Grenzwert.

Für ununterscheidbare Teilchen funktioniert die Lösung des Systems im Wesentlichen genau gleich. Das einzige, was sich im Vergleich ändert, ist die Zustandssumme Q des Systems. Die Zustandssumme Q_{UUS} für ununterscheidbare Teilchen erhält man durch Anwendung von Gleichung 3.2 auf die Definition der Zustandssumme:

Zustandssumme für ununterscheidbare Teilchen

$$Q_{\text{UUS}} = \underbrace{m \cdot e^{\frac{\kappa}{k_{\text{B}}T}}}_{m \text{ Zustände mit Energie } -\kappa} + \underbrace{\left(\frac{(m+n-1)!}{n! \cdot (m-1)!} - m \right) \cdot \overbrace{e^{-\frac{0}{k_{\text{B}}T}}}^1}_{\frac{(m+n-1)!}{n! \cdot (m-1)!} - m \text{ Zustände mit Energie } 0} \quad (3.7)$$

$$Q_{\text{UUS}} = m \cdot e^{\frac{\kappa}{k_{\text{B}}T}} + \frac{(m+n-1)!}{n! \cdot (m-1)!} - m \quad (3.8)$$

Verwendet man den gefundenen Ausdruck für die Zustandssumme Q_{UUS} aus Gleichung 3.8 für die Lösungen in Kapitel 2.2, so erhält man die Lösung für ununterscheidbare Teilchen.

2.4 Simulation des Modells

Die Besetzungswahrscheinlichkeit p_0 soll auch simuliert werden. Diese Simulation entspricht einem „Testen“ der Theorie, eine Art virtuelles Experiment.

Für die programmiertechnischen Grundlagen in Python sei auf [23] und [10] verwiesen. Der Code ist in Anhang A dargestellt.

Benötigt wird also ein Algorithmus, mit welchem man die Änderung der Mikrozustände simuliert alleine auf Basis des Wahrscheinlichkeitsmodells der Boltzmann-Verteilung.

2.4.1 Wahrscheinlichkeit einer Zustandsänderung in der Boltzmann-Verteilung

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen im Energieniveau i ins Energieniveau j wechselt, ergibt sich durch:

$$\frac{p_i}{p_j} = \frac{\frac{e^{-\beta E_i}}{\mathcal{Q}}}{\frac{e^{-\beta E_j}}{\mathcal{Q}}} \quad (4.1)$$

$$\frac{p_i}{p_j} = e^{(-\beta E_i) - (-\beta E_j)} \quad (4.2)$$

$$\frac{p_i}{p_j} = e^{-\beta \cdot (E_i - E_j)} \quad (4.3)$$

$$\frac{p_i}{p_j} = e^{-\beta \Delta E} \quad (4.4)$$

Für das Modellsystem erhält man dadurch vereinfacht:

Akzeptanzwahrscheinlichkeit für einen Schritt in der Simulation

Die Wahrscheinlichkeit, mit welcher ein Schritt in der Simulation akzeptiert werden soll, ist:

$$p = \begin{cases} e^{-\beta \kappa} & \text{falls alle Teilchen in einer Box} \\ 1 & \text{sonst} \end{cases} \quad (4.5)$$

2.4.2 Algorithmus zur Bestimmung der Besetzungswahrscheinlichkeit

Der Algorithmus funktioniert auf die denkbar einfachste Weise, nämlich durch zählen. Im Wesentlichen handelt es sich um einen Metropolisalgorithmus [8].

Es wird eine Liste mit m Sublisten erstellt und darauf die Zahlen $1, 2, \dots, n$ als Repräsentation für Teilchen erstellt.

Es werden zufällig Teilchen ausgewählt und unter Beachtung der Wahrscheinlichkeitsfunktion 4.5 herum geschoben und dabei gezählt, wie häufig alle Teilchen in einer einzelnen Box sind. Das Schema des Programmablaufes ist in Abbildung 2.7 dargestellt:

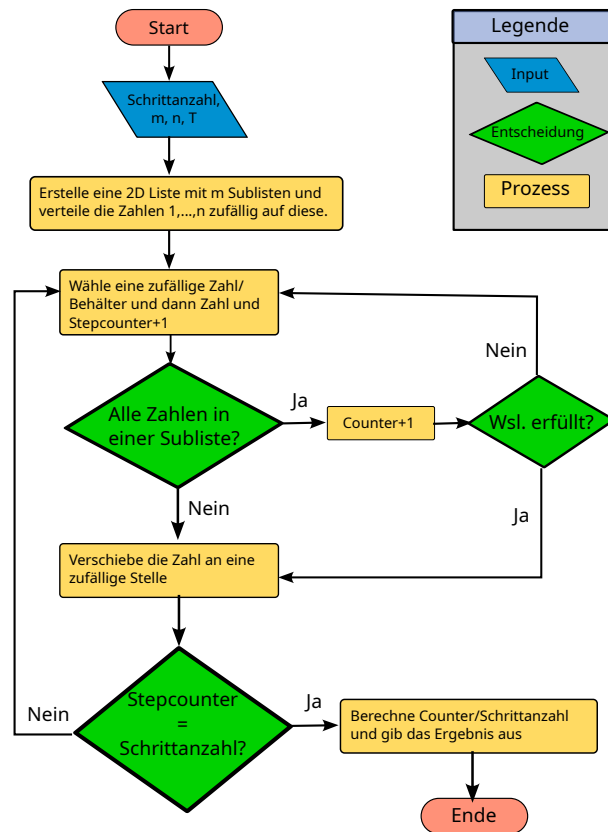


Abbildung 2.7: Programmablauf zur Bestimmung der Besetzungswahrscheinlichkeit p_0 . Im Schritt „Wsl. erfüllt?“ wird der Schritt mit der Wahrscheinlichkeit $e^{-\beta\kappa}$ angenommen. Bei unterscheidbaren Teilchen wird direkt eine Zahl gewählt, bei ununterscheidbaren zuerst eine Box.

Für kleines n und m erhält man den in Abbildung 2.8 dargestellten Verlauf.

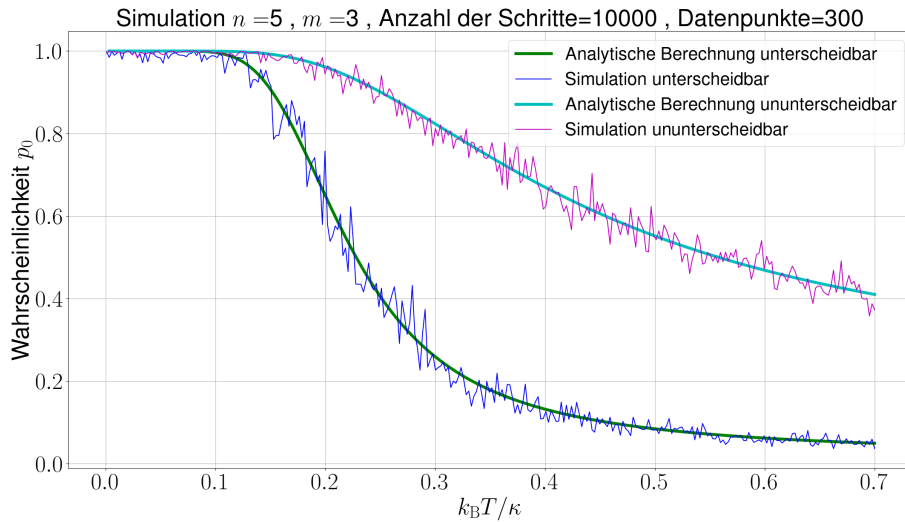


Abbildung 2.8: Simulation mit $n = 5$ und $m = 3$. Es wurden jeweils 10000 Schritte an 300 Datenpunkten durchgeführt.

Man kann für größere n bzw. m in Abbildung 2.9 erkennen, wie der Verlauf immer „schärfer“ wird.

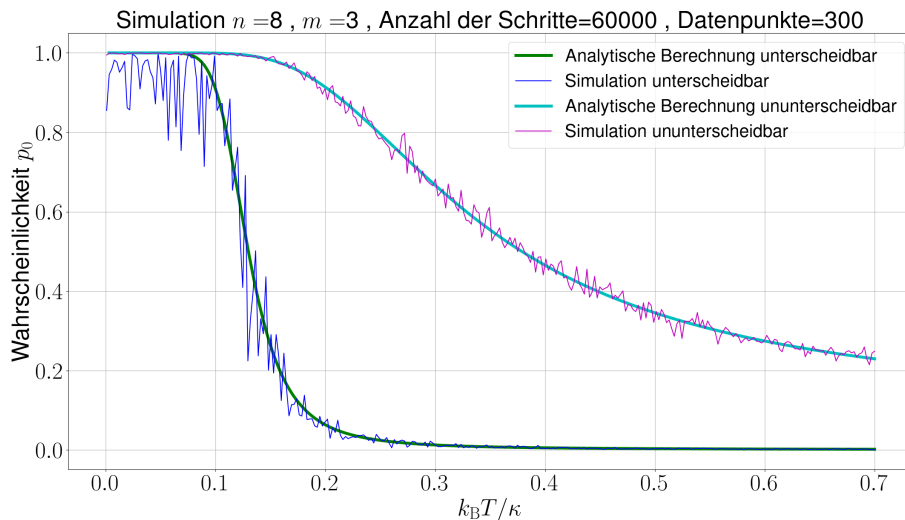


Abbildung 2.9: Simulation mit $n = 8$ und $m = 3$. Es wurden jeweils 60000 Schritte an 300 Datenpunkten durchgeführt.

Für sehr große n bzw. m funktioniert die Simulation in der Theorie zwar prinzipiell immer noch, man bräuchte jedoch extrem viele Schritte, um sinnvolle Wahrscheinlichkeiten zu erhalten. Je größer m und n wird, desto mehr Schritte werden benötigt, bis zufällig alle Teilchen in eine Box „umverteilt“ worden sind. Ab einer gewissen Größe würde der Programmablauf zu lange dauern. Generell kann man festhalten:

Simulation des Modellsystems

Die Simulation passt im Verlauf gut zur analytischen Lösung, sowohl bei unterscheidbaren als auch bei ununterscheidbaren Teilchen.

Bewegt man Teilchen zufällig zwischen Boxen umher, unter Beachtung der Boltzmannverteilung, so erhält man näherungsweise den analytischen Verlauf.

Das „Experiment“ passt somit zu der Theorie.

Kapitel 3

Fachdidaktik zur Entropie

Die Entropie ist aus fachdidaktischer Sicht ein schwieriger Begriff. Der Entropiebegriff ist vielschichtig und hat mehrere bedeutende Eigenschaften und generell zwei „Hemisphären“ in welcher er gebraucht wird: im thermodynamischen makroskopischen Kontext und im statistischen Kontext. Die Äquivalenz dieser beiden Sichtweisen ist keineswegs ohne weiteres sofort erkennbar.

Der statistische Kontext überschneidet sich auch mit anderen Fachgebieten wie z.B. der Informationstheorie. Generell gibt es viele verschiedene Bezeichnungen und Formulierungen für die selben Eigenschaften.

Im Folgenden wird der aktuelle Forschungsstand zur Didaktik der Entropie beschrieben, die Methodik der didaktischen Rekonstruktion, Elementarisierung und Experteninterviews behandelt sowie durch didaktische Elementarisierung einige „Key Ideas“ [12] der Entropie sowohl im makroskopischen als auch im statistischen Kontext herausgearbeitet und didaktisch aufgearbeitet werden.

Letztendlich sollen die Key Ideas durch Experteninterviews evaluiert werden.

3.1 Aktueller Stand zur Didaktik der Entropie

Im österreichischen Schulsystem wird die Entropie, trotz ihrer fundamentalen Bedeutung, im Vergleich zum Energiebegriff wenig bis kaum behandelt. Das erkennt man am Lehrplan für Physik. Im gesamten Lehrplan für die allgemeinbildenden höheren Schulen [24] kommt der Begriff „Entropie“ nur ein einziges Mal vor, und dann auch nur im Kontext von Schulen, welche mehr als 7 Wochenstunden Physik in der Oberstufe haben.

Es gibt jedoch einige didaktische Versuche, die Entropie in den Mittelpunkt von Erklärungsmodellen zur Thermodynamik zu stellen.

3.1.1 Der Karlsruher Physikkurs zur Thermodynamik

Der Karlsruher Physikkurs zur Thermodynamik [11] ist ein Teil eines physikdidaktischen Gesamtkonzeptes.

Im Folgenden soll der KPK inhaltlich beschrieben werden.

Im Karlsruher Physikkurs wird Entropie ganz zu Beginn des Unterrichts zur Thermodynamik eingeführt und verwendet. Generell entsteht der Eindruck, dass versucht wird, die Entropie zu einer „Strömungsgröße“ zu machen, die dann ähnlichen Strömungsmechaniken unterliegt wie z.B. elektrischer Strom. An die Stelle, wo standardmäßig normalerweise der Begriff „Wärme“

gebraucht wird, tritt meist der Begriff „Entropie“. Ein Temperaturunterschied führe daher zu einem „Entropiestrom“. Es wird auch eine materialabhängige „Entropieleitfähigkeit“ definiert. Phasenübergängen wird ein eigenes Überkapitel gewidmet. Als „Antrieb für Phasenübergänge“ wird das chemische Potential angeführt.

Die Deutsche Physikalische Gesellschaft (DPG) hat ein Gutachten zum Karlsruher Physikkurs (KPK) in Auftrag gegeben [18]. Dabei wird z.B. argumentiert, dass der KPK auf fachlicher Ebene die Entropie nicht als das einführt, was sie beschreiben sollte, sondern sie oft mit dem Begriff Wärme vermengt.

Der Kritikpunkt bezieht sich z.B. auf folgenden Ausschnitt aus dem KPK [11, S. 5]:

„...Es handelt sich bei ihr um das, was man umgangssprachlich „Wärmemenge“ nennt, oder auch einfach „Wärme“. Ihr physikalischer Name ist Entropie, ...“

Es wird auch negativ angemerkt, dass eine Einheit für die Entropie „erfunden“ wird, das „Carnot“ $C_t = \frac{J}{K}$.

In [26] wird bezüglich des Gutachtens argumentiert, dass man sich durch die Konzepte des KPK teilweise an die Lebensrealität der Lernenden annähert. Wärme im Alltagsverständnis sei verschieden von einer strikten physikalischen Definition und man sollte die Behauptung eher aus Sicht von Lernenden sehen.

Die fachwissenschaftliche Basis des KPK scheint nicht ausreichend, um darauf aufbauen zu können.

Daher wird der Empfehlung des Gutachtens der DPG gefolgt, die lautet:

„Der KPK ist als Grundlage eines physikalischen Unterrichts ebenso ungeeignet wie als Leitlinie zur Formulierung physikalischer Lehr- oder Bildungspläne. Wir empfehlen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, mit allem Nachdruck dafür einzutreten, dass der KPK nicht in der physikalischen Ausbildung verwendet wird.“
[18, S. 15]

Dieser „Konflikt“ verdeutlicht, dass besonders beim Begriff Entropie ein Spannungsfeld zwischen der Fachwelt und Teilen der fachdidaktischen Welt besteht.

Es sei erwähnt, dass der KPK in [25] evaluiert wurde.

3.1.2 Einführung der Entropie durch Backhaus und Schlichting

In [1] wird die Entropie vorwiegend über die thermodynamische Eigenschaft eingeführt, dass sie die Irreversibilität von Prozessen charakterisiert. Dabei wird auch auf Alltagsphänomene eingegangen.

Die Entropie kann dadurch auch ins Zentrum eines Erkläransatzes gestellt werden. Ziel ist es, die Entropie zu einer „anschaulichen (Grund-)Größe“ [1, S. 2] zu machen.

Es wird versucht, ein „Maß“ für die Irreversibilität zu finden was auf der „Rückspulbarkeit“ [1, S. 3] von Prozessen aufbaut.

Als Beispiel wird z.B. der Vorgang in Abbildung 3.1 angeführt:

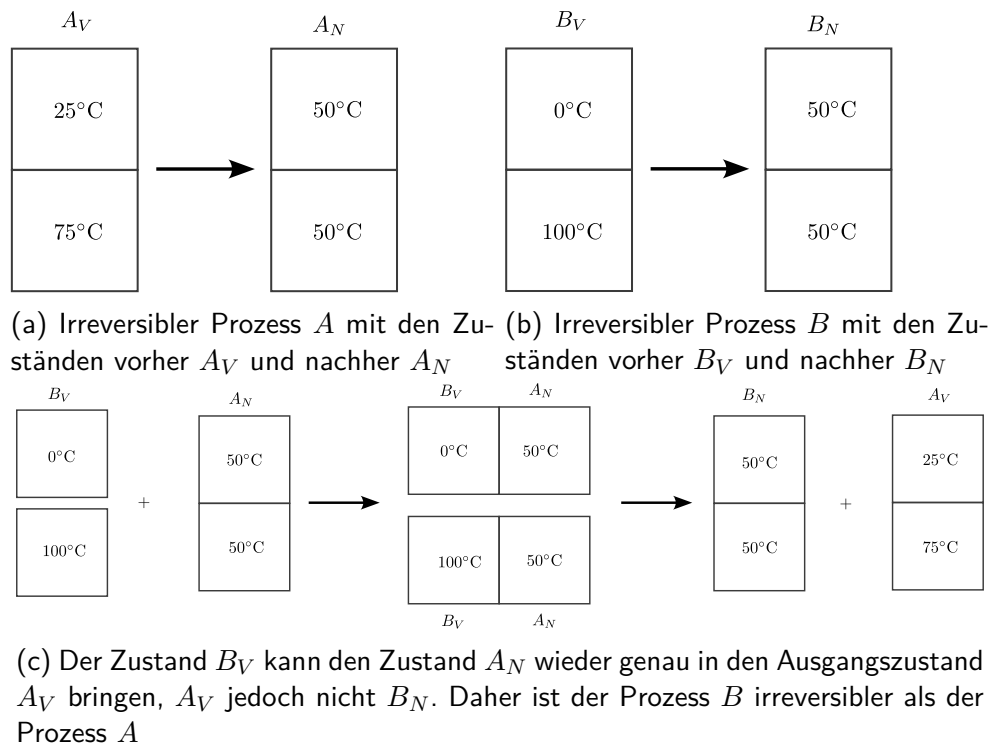


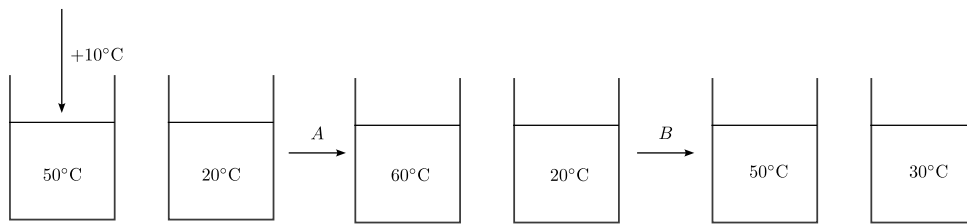
Abbildung 3.1: Vergleich davon, wie stark „irreversibel“ Prozesse sind. Die Grafik ist einer Abbildung in [1, S. 4] nachempfunden.

Es folgt eine Quantifizierung der „Irreversibilität“.

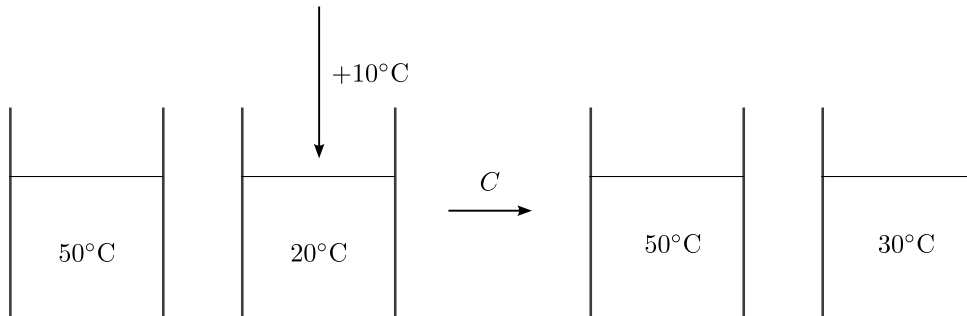
Prozesse sind demnach „gleich irreversibel“, wenn sie sich gegenseitig genau zurückspulen können.

Ein Prozess A ist doppelt so irreversibel wie ein Prozess B , wenn der Prozess A den Prozess B genau zweimal „zurückspulen“ kann.

Für die Abhängigkeit der Irreversibilität von Prozessen von der Temperatur, bei welcher sie stattfinden, gibt es auch ein Beispiel, welches in Abbildung 3.2 dargestellt ist.



(a) In dem Behälter mit höherer Temperatur findet im Schritt *A* eine Dissipation von (mechanischer) Energie statt, welche die Temperatur im Behälter um 10°C erhöht. Anschließend findet im Schritt *B* ein Wärmeaustausch mit dem anderen Behälter statt



(b) Im Schritt *C* findet die selbe Dissipation, welche zu einer Temperaturerhöhung von 10°C führt, im Behälter mit niedrigerer Temperatur statt.

Abbildung 3.2: Eine grafische Verdeutlichung davon, dass bei der Dissipation von Energie bei niedrigen Temperaturen der Prozess „irreversibel“ ist als bei hohen Temperaturen. Prozess *A* und *B* sind beides irreversible Prozesse. Der selbe Endzustand wird jedoch bei der identischen Dissipation bei niedrigerer Temperatur *C* sofort erreicht. Die Zustandsänderung *C* ist also gerade so irreversibel wie *A* und *B* zusammen und ist somit irreversibler als *A*. Die Grafik ist einer Abbildung in [1, S. 7] nachempfunden.

Wenn man einen „Referenzprozess“ festlegt, so kann man die Irreversibilität mit dem vorgestellten Modell quantifizieren.

Die Methodik in diesem didaktischen Modell findet stark am Kern des ursprünglichen physikalischen thermodynamischen Entropiebegriffs statt. Es geht um das „Maß für die Irreversibilität eines Prozesses“, also dafür, welcher Anteil der inneren Energie z.B. zum Betreiben einer Wärmekraftmaschine verwendet werden kann. Diese Größe kann man mit der Entropie in Verbindung bringen.

Zusammenfassend kann man sagen, dass sehr gute und anschauliche Beispiele gebracht werden, welche den Begriff „irreversibel“ verdeutlichen.

Auch die Tatsache, dass dissipative Prozesse, welche bei niedrigen Temperaturen passieren, eine höhere Entropie haben, konnte durch einen Schluss ähnlich einer „Dreiecksungleichung“ gut gezeigt werden.

Für die Beschreibung der Eigenschaft der Entropie, die Irreversibilität in Prozessen ausdrücken, eignet sich das Konzept sehr gut.

Allerdings fehlt es an der Einbettung in ein umfassenderes Konzept über die Entropie, es beschreibt nur einen Teilaspekt sehr gut.

3.1.3 Entropie bei Müller

In [21, S. 242-266] finden sich einige interessante Aspekte zur Beschreibung der Entropie. Es setzt daran an, die Qualität der Energie aus anwendungsspezifischer Sicht zu beschreiben. Die Vorstellung des „Energieverbrauchs“ wird thematisiert und so gedeutet, dass unsere Alltagsvorstellung nicht dem „Verbrauch“ von Energie entspricht, sondern der begrenzten Verfügbarkeit. Durch eine Wärmekraftmaschine und ein begrenztes Wärmereservoir mit einer höheren Temperatur als die Umgebung, $T_R > T_U$, kann man z.B. keinen Prozess betreiben, welcher beliebig viel mechanische Arbeit zur Verfügung stellt. Eigentlich ist es genau die Erhaltung der Energie, die das verhindert.

Der „Wert“, den wir einer Energieform beimessen, hängt von der Aufgabe bzw. dem Problem ab, das gelöst werden soll.

Ist die Wohnung kalt, ist thermische Energie viel wert. Will man einen Gegenstand bewegen erscheint thermische Energie zumindest unmittelbar „nutzlos“.

Der Carnot Prozess wird behandelt und herausgearbeitet, dass dieser der Prozess mit dem bestmöglichen Wirkungsgrad für eine Wärmekraftmaschine ist.

Verschiedene Systeme sind verschieden nutzbar für gewisse Aufgaben. Ein Massestück an einem Seil lässt sich fast vollständig zur Verrichtung mechanischer Arbeit nutzen, ein Behälter mit warmen Wasser und äquivalenter inneren Energie viel begrenzter, bestenfalls bis zum Carnot- Wirkungsgrad, dafür jedoch unmittelbar thermisch. Der Rest der inneren Energie geht im mechanischen Prozess nicht verloren. Wenn man z.B. gleichzeitig einen Raum beheizen will erscheint der „Verlust“ plötzlich wieder als nützlich.

Es wird verständlich dargestellt, dass Systeme trotz gleicher inneren Energie verschieden nützlich sind, wie man in Abbildung 3.3 sieht.

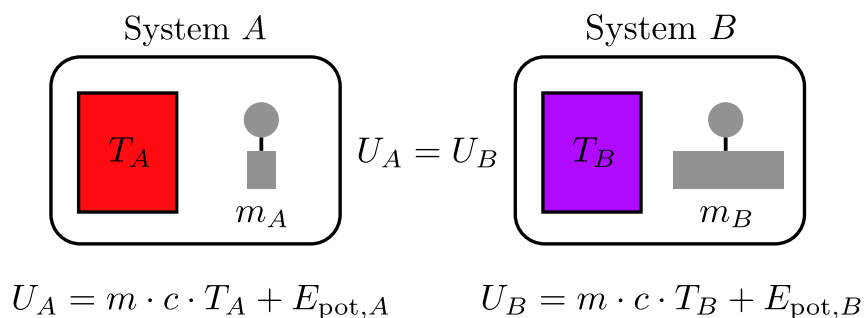


Abbildung 3.3: Vergleich der Systeme A und B. Es ist $T_A > T_B$ aber $m_A < m_B$. Beide haben die gleiche innere Energie U , jedoch unterschiedliche „Nutzbarkeit“. System A ist besser thermisch nutzbar, System B besser mechanisch.

Die Grafik ist einer Abbildung in [21, S. 246] nachempfunden.

Es wird eine Modellierung durch eine Ordnungsrelation von „adiabatischer Erreichbarkeit“ durchgeführt:

„Zustand B ist ausgehend von Zustand A adiabatisch erreichbar, wenn es möglich ist, A in B zu überführen und dabei keine anderen Auswirkungen in der Umgebung

zu hinterlassen als das Heben oder Senken eines Massestücks. Wir schreiben in diesem Fall $A \prec B$ (gesprochen: „A liegt vor B“).“ [21, S. 250]

Für mich ist an der Stelle die Formulierung „keine Auswirkungen in der Umgebung zu hinterlassen außer ...“ zu umständlich.

Im Anschluss wird eine Abbildung gezeigt, in welcher ein kaputtes Auto auf einer Seite und ein „repariertes“ Auto auf der anderen dargestellt ist. Daneben liegen einige Gegenstände und ein Massestück an einer Schnur. Nur das Massenstück hat sich im Vergleich zwischen den Bildern bewegt. Diese Analogie scheint sehr abstrakt.

Später wird argumentiert, dass wenn $A \prec B$ auch $S(A) \leq S(B)$ gelten muss. Dies weist im Prinzip Ähnlichkeiten mit der Argumentation von Backhaus [1] auf.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Ausführungen nachvollziehbar sind. Vor allem die Verdeutlichung von Systemen mit gleicher innerer Energie aber einer verschiedenen „Nützlichkeit“ in verschiedenen Kontexten bzw. Prozessen ist nützlich.

Die Heranführung an die Entropie durch eine adiabatische Ordnungsrelation finde ich vom Prinzip her einsichtsvoll, sie ist jedoch durch Backhaus [1] meiner Meinung nach viel besser nachvollziehbar dargestellt.

3.2 Methodik

Im Folgenden sollen die verwendeten Methoden beschrieben werden.

3.2.1 Didaktische Rekonstruktion

Die Vorgehensweise bei der didaktische Rekonstruktion ist in [5, S. 14-18] beschrieben. Ausführlicher wird die didaktische Rekonstruktion in [16, S. 155-197] dargestellt.

Im Wesentlichen geht es bei der didaktischen Rekonstruktion darum, die „*Sachstruktur der Physik*“ [5, S. 14] in die „*Sachstruktur des Unterrichts*“ [5, S. 14] unter der Berücksichtigung von didaktischen Faktoren wie das Vorwissen, die Interessen und die Vorstellungen der Lernenden oder das Ziel des Unterrichts.

All diese Faktoren sollen in der Sachstruktur des Unterrichts berücksichtigt sein. In Abbildung 3.4 sind die Prozesse der didaktischen Rekonstruktion dargestellt.

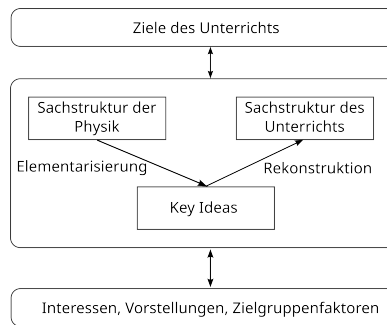


Abbildung 3.4: Die verschiedenen Schritte und Prozesse in der didaktischen Rekonstruktion. Die Grafik ist einer Grafik aus [5, S. 15] nachempfunden.

Im Schritt der Elementarisierung sollen aus der Sachstruktur der Physik durch „*fachliche Klärung*“ [5, S. 16] und die Berücksichtigung der anderen didaktischen Faktoren sogenannte „*elementare Grundideen*“ [5, S. 16] generiert werden. Im Zuge dieser Arbeit werden zu diesem Zweck sogenannte „*Key Ideas*“ im Sinne von Hewitt [12] formuliert. Die „*Konstruktion der Sachstruktur für den Unterricht*“ wie in Abbildung 3.4 kann sich dann an diesen Key Ideas orientieren.

3.2.2 Experteninterviews

Die theoretische Grundlage für die Experteninterviews stammt aus [6, S. 37-65]. Die Methodik für die Experteninterviews entspricht einer Befragung mit qualitativer Inhaltsanalyse [20]. Dabei wird ein Frageschema entwickelt, welches sich am Erkenntnisinteresse orientiert. Die Interviews sollen dazu dienen herauszufinden, wie die Key Ideas von Lehrenden aufgenommen werden und ob diese zum allgemeinen Hintergrundwissen über Entropie und im weiteren Sinne der gesamten Thermodynamik beitragen können.

Um das zu erreichen wird das subjektive Empfinden über das Selbstkonzept zum Thema Entropie vor der Vorstellung des Erklärungsmodells und der Key Ideas mit einem kurzen Fragebogen erhoben. Im Anschluss darauf wird qualitativ durch Befragung eruiert, ob das Erklärungsmodell für die Befragten akzeptabel ist und falls nicht, welche genauen Faktoren für Unklarheiten sorgen.

Basierend darauf kann man die Key Ideas noch weiter anpassen.

3.3 Zielgruppenabhängige Faktoren in der didaktischen Rekonstruktion

Die Überlegungen zu den zielgruppenabhängigen Faktoren der didaktischen Rekonstruktion, also das Ziel des Unterrichts und das Vorwissen, die Vorstellungen und die Interessen der Lernenden sollen hier zusammengefasst werden.

In dieser Arbeit besteht die Zielgruppe aus Lehramtsstudierenden im Master für das Unterrichtsfach Physik oder aktiv unterrichtende Physiklehrpersonen.

Bei dieser Zielgruppe kann man, anders als bei Lernenden in der Schule, von einem prinzipiellen intrinsischen Interesse an Physik ausgehen. Im Zuge des Studiums sollten alle schon einmal in Kontakt mit dem Begriff „Entropie“ bzw. dem Thema Thermodynamik generell gekommen

sein.

Das Ziel dieser Intervention ist es, den Entropiebegriff aus makroskopischer und mikroskopischer Sicht grundlegend zu diskutieren. Damit ist gemeint, an welcher Stelle in der Thermodynamik der Begriff zwangsweise auftreten muss und welche Funktion er konzeptuell hat.

Das Modell ist dafür gedacht, das zum Unterrichten notwendige Hintergrundwissen aufzubauen und ein grundlegendes Konzept der Entropie zu etablieren.

3.4 Elementarisierung der Sachstruktur

Für die Elementarisierung ist es notwendig, die Sachstruktur von Grund auf Schritt für Schritt zu durchdenken und sich der Bedeutung aller Größen, Annahmen und Vorgänge bewusst zu machen.

Daher soll im Folgenden die Sachstruktur der makroskopischen und statistischen Thermodynamik analysiert und im Anschluss daraus Key Ideas generiert werden.

3.4.1 Analyse der Sachstruktur der makroskopischen Thermodynamik

Im Folgenden soll versucht werden, die Entstehung der grundlegenden makroskopischen Thermodynamik, ausgehend von dem Wunsch, beobachtete Phänomene zu beschreiben, Schritt für Schritt nachzuvollziehen.

Ganz zu Beginn steht die Beobachtung, dass Prozesse, welche man prinzipiell als voneinander verschieden wahrnimmt, einander offenbar verursachen können.

Im Folgenden soll ein „System“ vorerst ein gedanklich abgegrenzter Bereich sein, z.B. ein Topf, ein Feuer oder ein Zylinder.

Für jeden der unterscheidbaren „Austauschprozesse“ **zwischen verschiedenen Systemen** legt man einen Namen für eben jenen Prozess fest.

Für „thermische“ Änderungsprozesse zwischen verschiedenen Systemen findet man den Namen „Wärme“ Q . Für mechanische Prozesse nennt man diesen Prozess „mechanische Arbeit“ W_M . Bei chemischen Prozessen spricht man von „chemischer Arbeit“ W_C .

Der erste Schritt, um diese Vorgänge beschreiben zu können, ist es, die Tatsache zu formalisieren, dass diese Prozesse offenbar voneinander abhängig sind.

Zum Beispiel wird man nie eine spontane „Erwärmung“ (im alltagssprachlichen Sinne) einer Tasse Tee feststellen, ohne diese in Kontakt mit einem anderen System zu bringen, zum Beispiel einem Feuer, einer Herdplatte, ...

Daher führt man eine „Grundgröße“ ein, welche allen Systemen zugrunde liegt und diese Prozesse bedingt: die innere Energie U . Diese Größe wird prinzipiell als erhalten angesehen. Führt man zwei Systeme mit den inneren Energien U_1 bzw. U_2 zusammen, so gilt $U_{\text{ges}} = U_1 + U_2 = \text{const.}$

Diese Eigenschaft lässt sich nicht formal innerhalb der Theorie selbst beweisen, aber sie ist eine notwendige Bedingung dafür, „grundlose“ Änderungen auszuschließen. Diese Annahme der erhaltenen inneren Energie ist bekannt als „1. Hauptsatz der Thermodynamik“.

Betrachtet wird nun die Änderung der inneren Energie. Die einzigen Prozesse, durch die sich

die innere Energie in einem Teilsystem ändern kann, sind auf thermischem Weg über die Wärme Q , auf mechanischem Weg über die mechanische Arbeit W_M oder auf chemischem Weg über die chemische Arbeit W_C .

Die Änderung der inneren Energie dU eines Teilsystems basiert also auf einer „Mischung“ aus drei Arten von Vorgängen. Man schreibt daher:

$$dU = \delta_1 Q + \delta_2 W_M + \delta_3 W_C \quad (4.1)$$

Das „ δ “ ist hierbei keine Ableitung, sondern zu lesen als „ein Anteil“.

Diese Gleichung in Worten würde bedeuten: Die innere Energie ändert sich generell nur über 3 verschiedene Wege, zu bestimmten Anteilen. Man kann sich δ_i als eine Art „Prozentsatz“ der jeweiligen Prozessart vorstellen. Eine Angabe darüber, zu wie viel Prozent findet der Prozess auf thermischen Weg, zu wie viel auf mechanischem Weg und zu wie viel auf chemischem Weg statt. Es muss also $\delta_1 + \delta_2 + \delta_3 = 1$ sein.

Am besten präzisieren wir einmal kurz, was wir mit dem Wort „Prozess“ meinen.

Definition Prozess

Ein „Prozess“ ist der in Summe erhaltene Austausch von innerer Energie U zwischen verschiedenen Systemen. Ein System ist dabei ein „abgegrenzter“ Bereich, z.B. die Kammer eines Zylinders, eine Brennkammer eines Ofens oder ein Vorratsbehälter gefüllt mit Holz oder Gas.

Ein Prozess kann nur über eine Mischung aus verschiedenen beobachtbaren „Übertragungswegen“ ablaufen: thermisch über die Wärme Q , mechanisch über die mechanische Arbeit W_M oder chemisch über die chemische Arbeit W_C . Diese Größen beschreiben **nur** die Übertragungsart der inneren Energie. Sie sind **KEINE** Eigenschaft der einzelnen Systeme selbst.

Die Größen Q , W_M und W_C haben nur im Kontext eines Austausches an innerer Energie zwischen verschiedenen Systemen Bedeutung.

Ausgehend hiervon hat man die Schwierigkeit, diese Anteile zu quantifizieren. Man hat an dieser Stelle keine theoretische Möglichkeit, für ein System zu bestimmen, wie es sich bei der Verbindung mit einem anderen System verhalten wird.

Die Preisfrage lautet daher: Kann man es schaffen, Größen zu finden, welche eine Eigenschaft der Systeme selbst sind und bei Kontakt mit einem anderen System diese Anteile $\delta_1 Q$, $\delta_2 W_M$ und $\delta_3 W_C$ vollständig festlegen?

Das einzige, womit man beginnen kann, ist in naiver Weise anzunehmen, dass solche Größen existieren. Die für die Prozesse grundlegende Größe U soll also für jeden der verschiedenen Prozesse eine Variable zugeordnet bekommen, welche die Information darüber enthält, welche Tendenz für den jeweiligen Vorgang bei Kontakt mit anderen Systemen vorliegt.

Für die Wärme nennt man diese Größe, welche die „intrinsische“ Tendenz eines Systems zur thermischen Wechselwirkung festlegen soll, „Entropie“ S . Für die mechanische Arbeit nennt man diese Größe „Volumen“ V und für die chemische Arbeit „Stoffmenge“ N . Die innere Energie hängt nun also prinzipiell von eben jenen Variablen ab, also $U(S, V, N)$.

Um einen Schritt zurück zu machen, die Einführung dieser Größen an dieser Stelle ist eigentlich absolut naiv. Sie dienen der Quantifizierbarkeit der jeweiligen Anteile **auf Basis der**

Einzelsysteme. Man braucht sie einfach als „Platzhalter“ (Variablen) um damit rechnen zu können. Die Namen sind in gewisser Weise auch willkürlich gewählt. Man könnte S genauso gut „Wärmetendenz“ oder „Wärmepotential“ nennen. Dass man es heute „Entropie“ nennt, hat historische Gründe.

Diese Größen sind intuitiv begreifbar. Ein großer Schiffsmotor mit riesigem Hubraumvolumen (großes V) wird im Betrieb einen anderen Effekt im Bezug auf mechanische Arbeit haben als ein kleiner Mopedmotor (kleines V).

Ein Streichholz mit einer Kerze (kleines N) in Verbindung zu bringen hat ganz andere Effekte als das Gleiche mit z.B. einem großem Heuhaufen (großes N) zu tun.

Diese Idee, die innere Energie aufgrund „innerer“ Variablen eines Systems selbst zu beschreiben ist also nicht gänzlich unmotiviert. Wir schätzen diese Größen sehr häufig ab.

Diese Variablen sind aufgrund der Tatsache, dass sie sich einander „ergänzen“ (siehe Gleichung 4.1) **nicht voneinander unabhängig**.

Um den gesamten „Werkzeugkasten“ der Analysis anwenden zu können geht man davon aus, dass diese Prozesse über die Zeit „langsam“ und kontinuierlich ablaufen, es also keine abrupten Sprünge im Verlauf der Größen gibt. Das nennt man meist „quasistatische Prozesse“.

Durch die Annahmen und Beobachtungen, welche wir gemacht haben, können wir nur die **Änderung** der inneren Energie mathematisch beschreiben, weil es auch das einzige ist, was wir beobachten und messen können. Man stellt also die Gleichung für das totale Differential, welches die „Ableitung“ bei Gleichungen in mehreren Variablen darstellt, der inneren Energie auf. Durch Verwendung des totalen Differentials erhält man die Gleichung:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right) dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right) dN \quad (4.2)$$

Die gesamte Änderung der inneren Energie aufgrund der eingeführten Variablen der inneren Energie S, V, N zur Quantifizierung von Q, W_M, W_C ist also in Gleichung 4.2 dargestellt.

Man sieht: Führt man solche „Systemeigenschaften zur Bestimmung der Transportanteile“ auf naive Weise für die innere Energie ein, erhält man zwangsläufig eine partielle Ableitung der jeweiligen Größe nach der inneren Energie selbst. Es handelt sich um jene Änderungsrate der Größe S (oder V oder N), welche **NUR** aufgrund der Änderung der inneren Energie selbst passiert!

Generell kann man partielle Ableitungen auch als „Richtungsableitung“ sehen, also die Änderungsrate „in Richtung einer Achse“.

Man nennt diese jeweiligen partiellen Ableitungen nun im thermischen Prozess „Temperatur“ $T = \frac{\partial U}{\partial S}$, im mechanischen Prozess „Druck“ $p = -\frac{\partial U}{\partial V}$ und im chemischen Prozess „chemisches Potential“ $\mu = \frac{\partial U}{\partial N}$.

Hier kann man gut erkennen, dass S, V, N Tendenzen für Austauschprozesse beschreiben. Die Variablen bilden algebraisch gesehen eine Basis zur Quantifizierung der Transportprozesse auf Basis der Einzelsysteme. Eine Änderung der Entropie S entlang der inneren Energie U entspricht einem Wärmeprozess, eine Änderung von V entlang U einem mechanischen Prozess und eine Änderung von N entlang U einem chemischen Prozess.

Die Größen T, p, μ beschreiben, wie stark die Änderung entlang der „Achsen“ ist. Je größer diese Werte sind, desto „steiler“ die Änderung entlang der Achse. Diese Größen T, p, μ sind „besonders“ in dem Sinn, dass sie die Bedingung für den jeweiligen Austauschprozess festlegen. Gibt es keine Differenz zwischen zwei Systemen bei diesen Größen, kommt es nicht zum jeweiligen Prozess.

Allerdings enthält das Tripel (T, p, μ) nicht die gesamte thermodynamische Information, beschreiben ein System also nicht vollständig. Es fehlt die Information über die absolute Systemgröße. Man sagt, es sind „intensive Zustandsgrößen“, sie enthalten keine Information über die absolute Größe des Systems. Man liest in Textbüchern häufig, dass man durch die Kenntnis der Größen $U(S, V, N)$ die gesamte thermodynamische Information über das System hat. Was man damit meint ist: Man kann für zwei Systeme, für die man diese Funktion kennt, genau vorhersagen, welche Prozesse in welchen Anteilen ablaufen werden, bis sich ein Gleichgewichtszustand einstellt, wenn man sie in einer bestimmten Weise wechselwirken lässt.

Nun hat man jedoch einen gewissen „Freiheitsgrad“ im mathematischen Modell. Es ist mathematisch nicht festgelegt, ob z.B. der Wärmeprozess von hoher zu niedriger oder von niedriger zu hoher Temperatur verläuft. Rein mathematisch gesehen funktioniert beides. Durch die Beobachtung von Abläufen in der Natur zeigt sich jedoch, dass diese Prozesse immer in eine „Richtung“ ablaufen: von hoher zu niedriger Temperatur. An dieser Stelle legt der zweite Hauptsatz der Thermodynamik diese Richtung auch mathematisch fest. Man befindet sich in einer ähnlichen Situation wie beim 1. Hauptsatz: Man kann beide Hauptsätze nicht formal innerhalb der Theorie beweisen, beide sind jedoch zur Beschreibung der experimentellen Realität unverzichtbar. Sie adaptieren mathematische Beschreibung auf physikalische Prozesse und machen somit die Theorie kompatibel mit der Realität.

3.4.2 Key Ideas zum makroskopischen Entropiebegriff

Wie wir in der Analyse gesehen haben, ist die Entropie zwangsläufig an der Stelle einzuführen, in welcher man den „Wärmeanteil“ bei einem Prozess auf Basis des Systems selbst beschreiben will. Daher lässt sich sagen:

Entropie als fundamentale Systemgröße

- Die Entropie ist jene Variable bzw. „Achse“ der inneren Energie eines Systems, entlang welcher die Änderung der inneren Energie in Form von Wärme (einen quasistatischen Prozess vorausgesetzt [19, S. 33]) passiert.
- Die Entropie ist für Wärme das, was Volumen für mechanische Arbeit ist.

Ein weiterer wichtiger Begriff der Thermodynamik ist die Temperatur. Die Temperatur kann strenggenommen ohne die Entropie nicht wirklich verstanden werden, da die Temperatur abhängig von dieser ist. Die Temperatur ist die lokale Änderungsrate der inneren Energie mit der Entropie. Temperatur und Entropie gemeinsam legen also eben jene lokale Veränderungen entlang der Entropieachse fest, welche der Wärme entspricht.

Temperatur und Entropie

- Die Temperatur T legt fest, um wie viel sich die innere Energie U bei einer Änderung der Entropie S lokal ändert.
- Der Anteil der Änderung der inneren Energie entlang der Entropieachse dU_S entspricht der Wärme δQ .

▪

$$dU_S = \delta Q = TdS \Rightarrow Q = \int_{S_1}^{S_2} TdS \quad (4.3)$$

- Je größer die Temperatur, desto mehr innere Energie U wird in einem Prozess in Form von Wärme Q pro „Entropieeinheit“ übertragen.
- Für die Gesamtänderung der Entropie dS_{ges} bei spontan ablaufenden Prozessen gilt immer $dS_{\text{ges}} \geq 0$. Das bedeutet, dass Wärme spontan immer vom Objekt mit höherer Temperatur zum Objekt mit niedrigerer Temperatur übertragen wird.

Dazu passt auch gut die Thematik der Einheit der Temperatur bzw. Entropie. Die absolute Entropie in der statistischen Form ist fundamental dimensionslos. Daraus folgt für die Temperatur T , dass sie als Änderung der inneren Energie pro Entropie in **Energieeinheiten** angegeben werden kann. Das verdeutlicht auch die Rolle, welche die Temperatur im formalen Zusammenhang hat. Allerdings besteht die Gefahr, dass aus didaktischer Sicht Temperatur mit Energie gleichgesetzt wird, obwohl es sich um eine **Änderungsrate** handelt, nicht um eine absolute „Menge“ an Energie. Es könnte für das Verständnis der Thermodynamik und der Rolle der Entropie jedoch sinnvoll sein, diesen Kompromiss einzugehen, jedoch nur unter der Bedingung, dass man diese Idee der „lokalen Änderung“ gut verdeutlicht. So wie Geschwindigkeit eine Änderungsrate des Weges mit der Zeit ist, ist die Temperatur eine Änderungsrate der inneren Energie mit der Entropie.

Die Einheiten der Entropie und Temperatur

- Die Entropie ist eine dimensionslose Größe.
- Aufgrund der makroskopischen thermodynamischen Zusammenhänge muss daher für die Temperatur gelten:

$$[T] = \frac{[U]}{[S]} = \frac{J}{1} = J \quad (4.4)$$

- Es handelt sich dabei um die **(lokale) Änderungsrate** der inneren Energie U mit der Entropie S .
- Die Boltzmannkonstante k_B verknüpft die mikroskopische Temperaturskala in Energieeinheiten mit der makroskopischen Temperaturskala in Kelvin.

Seit 2019 ist die Einheit Kelvin durch eine Messung der Boltzmannkonstante definiert und

damit effektiv an die Einheit Joule gebunden [3, S. 133].

3.4.3 Analyse der Sachstruktur der statistischen Thermodynamik

Im Folgenden soll die Entwicklung der statistischen Thermodynamik ausgehend von dem Wunsch, die makroskopische Thermodynamik basierend auf einem „Modell der Teilchen“ zu verstehen bzw. zu erklären, nachvollzogen werden.

Die Basis der Sachstruktur für die Analyse bilden [7], [19], [4], [13], [15] und [14].

Die Entropie ist ein sehr abstrakter Begriff aus fachlicher Perspektive. Er existiert in vielen wissenschaftlichen Disziplinen, z.B. im mathematischen Gebiet der Informationstheorie. Aus mathematischer Sicht ist der Begriff damit schon stark abstrahiert, was helfen kann, Key Ideas zu finden.

Die Entropie ist in der Informationstheorie ein statistisches Maß für den „mittleren Informationsgehalt“ einer Nachricht.

In [7, S. 37] wird festgelegt:

„Information ist beseitigte Unsicherheit“

Ein „Bit“ an Information bedeutet, dass sich die Unsicherheit, also die Anzahl an Möglichkeiten, halbiert. Ein anschauliches Beispiel:

Beispiel 3. Information und Entropie einer Wortliste:

Wortliste	Wort enthält „n“	Wort enthält „p“
Penne	Penne	Penne
Wald	Wald	Wald
Baum	Baum	Baum
Nebel	Nebel	Nebel
Hund	Hund	Hund
Auto	Auto	Auto
Bar	Bar	Bar
Sand	Sand	Sand
$2^3 = 8$ Optionen	4 Optionen ($8/2^1$)	1 Option ($8/2^3$)
Unsicherheit 3 bit	1 bit Information	3 bit Information

Tabelle 3.1: Verdeutlichung des Begriffs Information in bit. Die möglichen Optionen werden als Zweierpotenz dargestellt. Ein bit bedeutet, dass die Anzahl an Möglichkeiten halbiert wird. Das Wort ist vollständig bestimmt, wenn die gesamte erhaltene Information der Unsicherheit der Wortliste selbst entspricht.

Wie in Tabelle 3.1 entspricht eine Information mit dem Gehalt n bit der Verringerung der Möglichkeiten um den Faktor 2^n .

Im Fall der Thermodynamik ist die Einheit der Information das „nit“ mit der natürlichen Zahl e als Basis, n nit an Information verringert die Anzahl der Möglichkeiten also um den Faktor e^n . Eine praktische Eigenschaft der Größe Information ist, dass sich Informationsgehalte einfach addieren.

An dieser Stelle wäre ein Maß gut um zu bewerten, ob mitzuteilen, welchen Buchstaben das gesuchte Wort enthält, eine gute Möglichkeit ist, ein Wort zu erraten. Oder wäre die Information über den Anfangsbuchstaben besser?

Dazu kann man die Wahrscheinlichkeitsverteilungen der beiden Methoden bestimmen, indem man die Häufigkeiten für jeden Buchstaben zählt und durch die Gesamtanzahl der Wörter dividiert. Am Schluss muss zur Normierung noch durch die „Zustandssumme“, also die Summe all dieser Anteile dividiert werden. Die Wahrscheinlichkeitsverteilungen für die Wörter in Tabelle 3.1 sind in Abbildung 3.5 dargestellt:

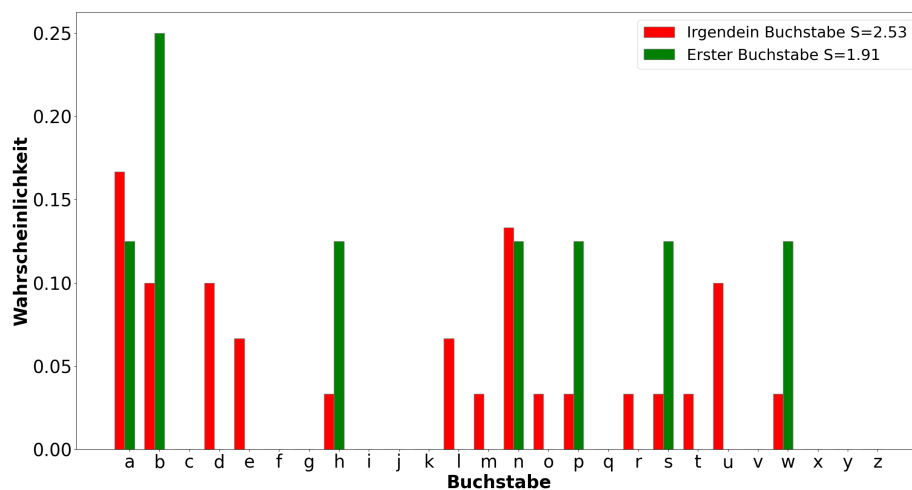


Abbildung 3.5: Wahrscheinlichkeitsverteilungen der beiden Methoden. Der Erwartungswert der Information, also die Entropie der Verteilung, ist in der Legende angegeben.

In diesem Fall bedeutet das, dass die Methode einen beliebigen Buchstaben zu nennen im ersten Schritt durchschnittlich mehr Unsicherheit beseitigt, als den Anfangsbuchstaben mitzuteilen.

Im Umkehrschluss heißt das jedoch, dass die Verteilung mit höherer Entropie selbst eine höhere „Unsicherheit“ hat! Die Verteilung, die im Schnitt am „Unsichersten“ ist, ist im Schnitt auch die Informativste!

Generell ist die Entropie umso größer, je flacher die Verteilung ist und je mehr Werte mit von null verschiedener Wahrscheinlichkeit existieren.

Die Verteilung mit maximaler Entropie bei vorgegebener Anzahl an Werten ist die Gleichverteilung. Es gibt keine Verteilung mit einer höheren Entropie. Eine Entropie von $S = 2,53$ bedeutet dabei, dass im Schnitt die Möglichkeiten im ersten Schritt um den Faktor $2^{2,53}$ reduziert werden.

In dem obigen Beispiel ist die gesamte Wortliste bekannt. Es lässt sich also eine „exakte“ Wahrscheinlichkeitsverteilung finden. Die Begriffe „Information“ und „Entropie“ konnten da-

durch verdeutlicht werden.

Im physikalischen Kontext geht es jedoch darum, eine Wahrscheinlichkeitsverteilung mit begrenztem Wissen zu erstellen. Die Problemstellung kann man sich so vorstellen, als wollte man die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Buchstaben in der Wortliste erstellen, ohne die Wortliste selbst genau zu kennen. Nur begrenzte Informationen über die Wörter wie zum Beispiel „der häufigste Buchstabe ist ein A“ sind vorhanden.

Gesucht ist eine „optimale Näherung“ der Wahrscheinlichkeitsverteilung für jeden Buchstaben aufgrund begrenzter Information.

Es sei angemerkt, dass die Entropie in der Informationstheorie nicht in eine übergreifende physikalische Theorie „hineinpassen“ muss. Begriffe wie innere Energie oder Temperatur sind in diesem Kontext bedeutungslos.

Um diese Frage besser untersuchen zu können, kann man zum Beispiel den Wurf eines Würfels betrachten.

Beispiel 4. *Fairer oder unfairer Würfel? Dieses Beispiel orientiert sich an [4, S. 88]*

*In diesem Beispiel wird ein Gedankenexperiment zu einem Würfelwurf durchgeführt: Angenommen, es gibt eine „Blackbox“. Man weiß, dass in dieser Box **ein** Würfel mit der maximalen Augenzahl $t = 6$ und den prinzipiell möglichen Werten $i \in \{1, 2, \dots, 6\}$ ist. Mit $\varepsilon(i) = i$ wird die Augenzahl bezeichnet und diese entspricht physikalisch Energieniveaus.*

Diese Box wird sehr oft automatisch geschüttelt. Nach jedem Schütteln erkennt eine Kamera in der Box die Augenzahl. Am Ende wird auf dem Display der Blackbox nur der Durchschnittswert der gemessenen Augenzahlen angezeigt.

Ausgehend von diesen Parametern bzw. Informationen soll nun die Wahrscheinlichkeitsverteilung für den Würfel bestimmt werden.

Es gibt jedoch unendlich viele mögliche Verteilungen der Augenzahlen, welche den gewünschten Erwartungswert liefern.

Die Entropie gibt ein Maß für die Unsicherheit der Verteilung. Wir wollen jene Verteilung wählen, welche abgesehen von den bekannten Informationen maximal unsicher ist. Jede Verteilung mit geringerer Unsicherheit und damit Entropie müsste auf ungerechtfertigten Annahmen basieren.

Prinzipiell wurde dieses Problem mathematisch im Kapitel 1.5 gelöst.

Verwendet man Gleichung 5.7 mit der Substitution $x = e^{-\beta}$ so erhält man:

$$p_i = \frac{x^i}{\sum_1^t x^i} = \frac{x^i}{x^1 + x^2 + x^3 + x^4 + x^5 + x^6} \quad (4.5)$$

$$\langle \varepsilon \rangle = \sum_{i=1}^t \varepsilon(i) p_i = \frac{x + 2x^2 + 3x^3 + 4x^4 + 5x^5 + 6x^6}{x^1 + x^2 + x^3 + x^4 + x^5 + x^6} \quad (4.6)$$

Mit einem vorgegebenen Erwartungswert $\langle \varepsilon \rangle$ lässt sich Gleichung 4.6 für x lösen (z.B. mit einem CAS Rechner wie Geogebra) und damit folgt aus Gleichung 4.5 die Wahrscheinlichkeitsverteilung.

Man erhält zum Beispiel für $\langle \varepsilon \rangle = 3,5$ das Ergebnis $x = 1$, wodurch die Gleichverteilung folgt. Für $\langle \varepsilon \rangle = 3$ erhält man $x = 0,84$ und für $\langle \varepsilon \rangle = 4$ ergibt sich $x = 1,19$. Das entspricht jeweils einer Exponentialverteilung bzw. im physikalischen Sinn einer Boltzmannverteilung.

In Abbildung 3.6 sind die resultierenden Verteilungen dargestellt. Im Wesentlichen wurde die Boltzmannverteilung angewendet und die Wahrscheinlichkeitsverteilung auf Basis des Erwartungswertes (durchschnittlicher Messwert der Augenzahl) verwendet.

Es entspricht also mathematisch genau dem, was man mit der Boltzmannverteilung macht. Es sei hier angemerkt, dass dieses Vorgehen **rein statistisch** ist. Es erlaubt keine Aussage über die tatsächliche Beschaffenheit des Würfels. Was am Ende gefunden wurde, ist eine Wahrscheinlichkeitsverteilung, welche, abgesehen vom fixierten Erwartungswert, so unsicher wie möglich ist. Man hat durch die Maximierung der Entropie die Verteilung gefunden, welche alle möglichen Werte „am fairsten“ behandelt.

Beim Öffnen der Blackbox und der Untersuchung des Würfels könnte sich jedoch herausstellen, dass diese Verteilung in der Realität gar nicht zutrifft. Für statistische Betrachtungen ist das jedoch irrelevant.

Diese Verteilung der maximalen Entropie ist auch eben jene, welche mit dem Gleichgewichtszustand in der makroskopischen Thermodynamik vereinbar ist, da diese gerade unter der notwendigen Bedingung für einen Gleichgewichtszustand $dS = 0$ konstruiert wurde.

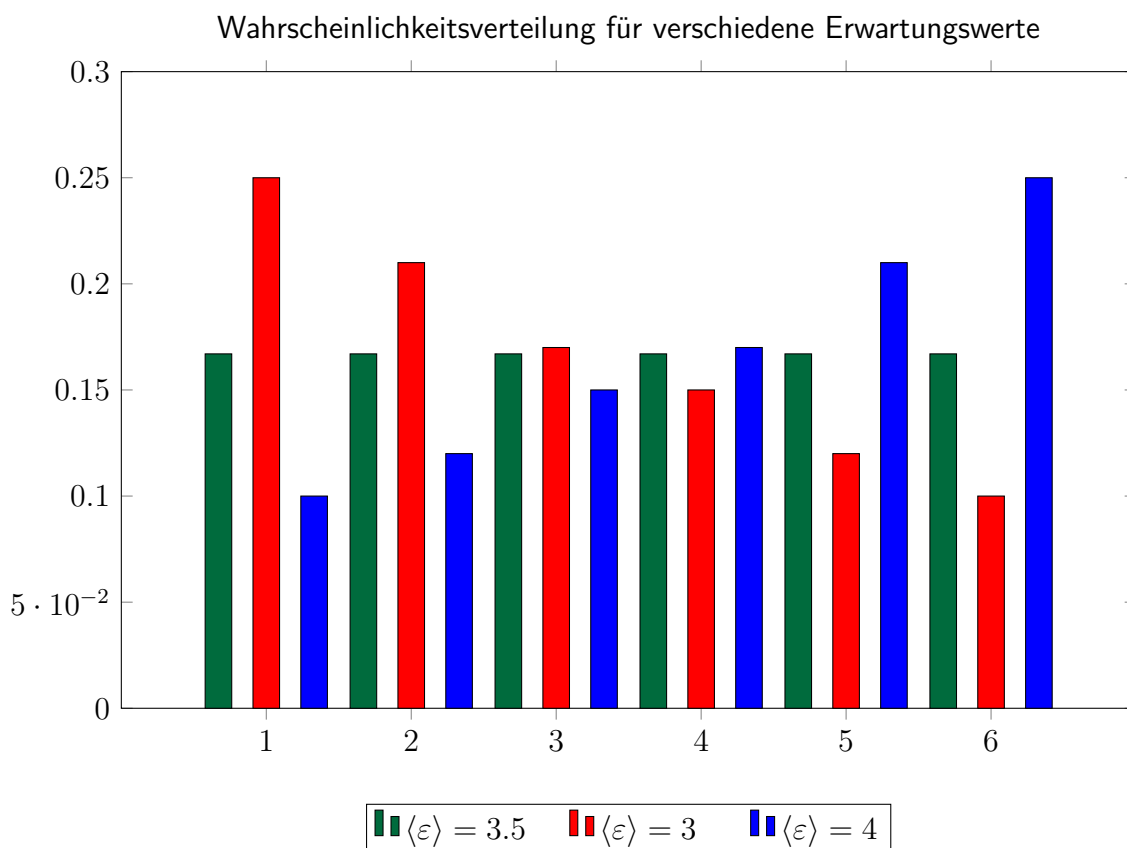


Abbildung 3.6: Wahrscheinlichkeitsverteilungen für verschiedene Erwartungswerte, welche die Entropie für den jeweiligen Erwartungswert maximieren.

Um besser zu verstehen, wie der Erwartungswert mit der beobachteten Energie zusammenhängt, kann man die Augensumme beim Wurf zweier Würfeln betrachten.

Beispiel 5. *Mittlere Energie und Energieerwartungswert passen zusammen*
Wir betrachten den Wurf mit zwei fairen Würfeln.

Die genauen Anordnungsmöglichkeiten der Würfel entsprechen den Mikrozuständen. Die makroskopische Messung, also was man bei sehr vielen Wiederholungen im Mittel beobachtet, wäre der Mittelwert der Augensumme und würde dem Energieerwartungswert bzw. der mittleren Energie entsprechen.

Die Augenzahlen sind ein Analogon zu möglichen konkreten Energiezuständen. Unser System besteht also aus 2 Würfeln („Behältern“) mit jeweils 6 möglichen Energieniveaus. Dies führt zu den in Abbildung 3.7 dargestellten Mikrozuständen und korrespondierenden Gesamtenergieniveaus (Augensummen):

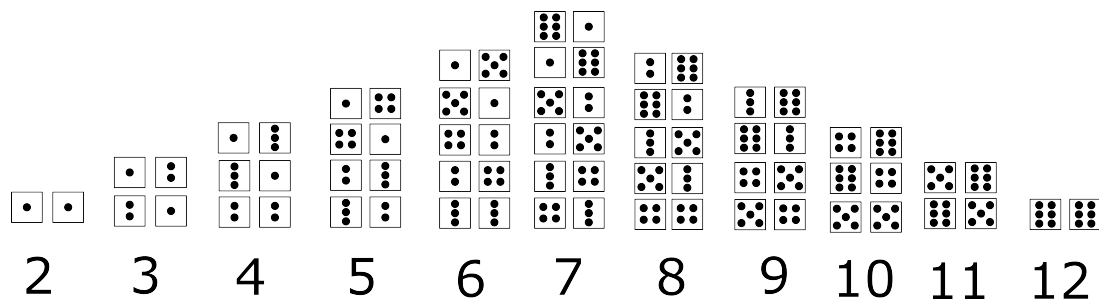


Abbildung 3.7: Alle Mikrozustände der Würfel mit entsprechender Augensumme, was korrespondierenden Energieniveaus entspricht.

Der Erwartungswert dieser Verteilung ist $\langle E \rangle = 7$, was dem aus der Verteilung folgenden makroskopischen Messwert entspricht. Wie man sieht passt das genau mit jenem Mikrozustand zusammen, welcher am häufigsten vorkommt.

Je mehr Würfel man dem Modell hinzufügen würde, umso „spitzer“ würde diese Verteilung werden und umso geringere Varianz gäbe es. Daher ergibt sich für die enorm hohen Teilchenzahlen, mit denen man es normalerweise zu tun hat, eine verblüffenden „Vorhersagekraft“ aus dem statistischen Modell. Die Grenzen des Modells liegen darin, dass es sich nur auf den Fall für diskrete, gleichverteilte und jeweils gleiche Energieniveaus bezieht. Es dient zur Verdeutlichung dafür, wie der beobachtete makroskopische Messwert der mittleren Energie mit dem Erwartungswert der jeweiligen mikroskopischen Energiewerte zusammenhängt.

Ausgehend von dieser Wahrscheinlichkeitsverteilung lassen sich die makroskopischen thermodynamischen Größen ableiten.

Beispiel 6. *Zusammenhang zwischen mikroskopischer und makroskopischer Thermodynamik*

Im Kapitel 2 wurde ein statistisches thermodynamisches Modellsystem analytisch gelöst. Dabei wurden alle relevanten makroskopischen Größen aus dem statistischen Modell abgeleitet.

Betrachtet man die freie Energie $F = U - TS$ bei fixierter Temperatur T , so kann man zwischen zwei Fällen unterscheiden:

- *Für hohes T dominiert der Term TS in der Gleichung über U . Das Minimum von F ergibt sich somit vor allem durch die Maximierung von S . Das ist eben dann der Fall, wenn*

die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Teilchen über die Boxen möglichst gleich verteilt ist. Bei hohen Temperaturen halten sich die Teilchen mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit in allen Boxen verteilt auf.

- Wenn T sehr klein wird, hat der Term TS kaum Einfluss auf die freie Energie $F = U - TS$. Die innere Energie U ist in diesem Fall dominant. Damit das System minimale freie Energie hat, müssen die Teilchen in eine Box „kondensieren“, da in diesem Zustand die freie Energie minimal ist.

Wenn man dieses Modell simuliert kommt es zu einer spontanen Symmetriebrechung: Bei niedriger Temperatur und hoher Teilchen- und Boxanzahl dauert es mitunter sehr lange, bis das Modell kondensiert. Würde man die Simulation nach wenigen Versuchen abbrechen würde man meinen, die Teilchen kondensieren gar nicht. Wenn der Fall der Kondensation eintritt ist das Verhalten plötzlich radikal anders: die Teilchen sind dann sehr „stabil“ kondensiert und die Teilchen verteilen sich nur mit sehr geringer Wahrscheinlichkeit wieder auf alle Boxen. Die Anzahl an Schritten, ab denen dieser Fall eintritt, ist völlig zufällig.

Dieses Beispiel verdeutlicht konkret, wie das statistische Modell mit den makroskopischen Größen zusammenhängt. Für die detaillierte Ausführung des Beispiels sei an dieser Stelle auf Kapitel 2 verwiesen.

3.4.4 Key Ideas zum statistischen Entropiebegriff

Die statistische Gibbs-Entropie baut formal auf dem Begriff der Unsicherheit bzw. Information auf. Daher sollten diese Begriffe in einer Key Idea zusammengefasst werden.

Häufig wird in diesem Zusammenhang von „Unordnung“ gesprochen, was jedoch zu konzeptuellen Schwierigkeiten führen kann, da „Ordnung“ eine sehr subjektive Einschätzung ist.

- Information bezeichnet die Änderung der Anzahl der Gesamtmöglichkeiten bezüglich einer Basis b (meist $b = 2$, $b = 10$ oder $b = e$). Eine Information mit dem Wert x beschreibt eine Änderung der Gesamtmöglichkeiten um den Faktor b^x .
- In der Physik wird als Basis für die Information die natürliche Zahl e verwendet. Die Einheit der Information zur Basis e nennt man „nat“.
- Die Unsicherheit, also die Anzahl an Möglichkeiten in einem System, kann auch als Potenz zu der Basis b angegeben werden.
- Die Information zur Basis b eines Ereignisses i mit Wahrscheinlichkeit p_i ist gegeben durch:

$$I_b(p_i) = \log_b \left(\frac{1}{p_i} \right) \quad (4.7)$$

$$I_b(p_i) = -\log_b p_i \quad (4.8)$$

- Die Information ist indirekt proportional zur Auftretswahrscheinlichkeit p_i . Je unwahrscheinlicher ein Ereignis ist, desto höher ist dessen Informationsgehalt und umgekehrt.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass die rein mathematische Betrachtung nicht alle physikalischen Eigenschaften automatisch abdeckt. Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik zum Beispiel muss auf die rein mathematische Entropie angewendet auf Texte, Würfel usw. nicht notwendigerweise zutreffen. Auch Größen aus der Thermodynamik wie zum Beispiel innere Energie oder Temperatur, in welche sich der physikalische Entropiebegriff einfügen muss, sind in vielen rein mathematischen Betrachtungen bedeutungslos.

Zum Beispiel kommt in Wörtern der deutschen Sprache sehr häufig ein „e“ vor und sehr selten ein „y“. Weiß man, dass ein gesuchtes Wort ein „e“ enthält, ist das nicht sehr informativ, da es sehr viele Wörter mit einem „e“ gibt. Das „y“ würde die Anzahl der möglichen Wörter viel stärker verringern, daher mehr Unsicherheit über das gesuchte Wort beseitigen und hat daher auch höhere Information.

Ausgehend davon lässt sich ein Maß für die mittlere Information bzw. Unsicherheit einer Wahrscheinlichkeitsverteilung definieren. Dieses Maß wird Entropie genannt und ist der Erwartungswert der Information I_b .

$$S_b = \langle I_b \rangle = - \sum_1^t p_i \log_b p_i \quad (4.9)$$

Im physikalischen Kontext wird für die Basis $b = e$ gewählt, woraus die Verwendung des natürlichen Logarithmus folgt. Man wählt also implizit eine „Einheit“ für die Information, in diesem Fall das „nit“. Die Gleichung 4.9 entspricht dann (bis auf den Boltzmannfaktor k_{KB}) der physikalischen Gibbs Entropie.

Entropie als Erwartungswert der Unsicherheit bzw. Information

- Der Erwartungswert der Unsicherheit bzw. Information I wird als **Entropie** S bezeichnet.

$$S = \langle I \rangle = - \sum_{i=1}^t p_i \ln(p_i) \quad (4.10)$$

- Die Entropie ist ein Maß für die **mittlere** Unsicherheit einer Wahrscheinlichkeitsverteilung.
- Ein einzelner Mikrozustand besitzt keine Entropie.
- Nur einem bestimmten Makrozustand mit einer daraus resultierenden Wahrscheinlichkeitsverteilung kann eine Entropie zugeordnet werden.

In der physikalischen Theorie hat man jedoch die Situation, dass man nur begrenzte Informationen über die tatsächliche Wahrscheinlichkeit hat, zum Beispiel eine gemessene mittlere Energie. Die Entropie ist dabei also kein fixierter Wert, sondern eine Variable, welche sich bei der Variation der gesuchten Wahrscheinlichkeitsverteilung ändert.

Die (eindeutige) Wahrscheinlichkeitsverteilung mit maximaler Entropie gibt die „fairste“ Wahrscheinlichkeitsverteilung bei begrenzten Kenntnisstand an. Intuitiv nimmt man zum Beispiel bei einem (fairen) Münz oder Würfelwurf eine Gleichverteilung an.

Die Gleichverteilung ist die Verteilung mit maximaler Entropie, wenn man keine Kenntnis (also auch keinen vorgegebenen Erwartungswert) über die tatsächliche zugrundeliegende Verteilung hat.

Man erkennt hierbei gut, wie die Methode der Maximierung der Entropie den Fall des „fairen Würfels“ enthält. Wenn der Erwartungswert des fairen Würfels vorgegeben ist, führt diese Methode auch auf die Gleichverteilung.

Man kann jedoch nicht mit Sicherheit sagen, dass der Würfel bei einem Erwartungswert von 3,5 tatsächlich fair ist.

Ein vom „fairen Erwartungswert“ 3,5 abweichender Erwartungswert impliziert jedoch auf jeden Fall einen unfairen Würfel.

Wahrscheinlichkeitsverteilungen bei begrenzter Kenntnis

- Die Wahrscheinlichkeitsverteilung mit maximaler Entropie berücksichtigt die Unkenntnis über die tatsächliche Wahrscheinlichkeitsverteilung am besten.
- Durch die Maximierung der Entropie wählt man aus den (unendlich) vielen möglichen Wahrscheinlichkeitsverteilungen die „Unsicherste“.
- Außerdem erfüllt genau diese Bedingung die notwendige Bedingung für den (makroskopischen) Gleichgewichtszustand $dS = 0$.
- Ohne Einschränkungen führt dieser Ansatz, die Wahrscheinlichkeitsverteilung so zu variieren, dass die Entropie maximiert wird, auf die Gleichverteilung.
- Für eine einzelne Einschränkung (zum Beispiel fester Energieerwartungswert) führt dieser Ansatz auf die Boltzmannverteilung (bzw. Exponentialverteilung), wobei in Spezialfällen die Exponentialverteilung auch die Form einer Gleichverteilung annehmen kann.

Wie in Beispiel 6 angeführt wurde, folgen aus dieser resultierenden Wahrscheinlichkeitsverteilung schon die makroskopischen Größen.

Vom statistischen Modell zu makroskopischen Größen

- Aus der Boltzmannverteilung lassen sich alle makroskopischen Größen bestimmen

3.5 Evaluierung durch ein Interview

Im Folgenden soll aus der didaktischen Analyse ein kurzes Erklärungsmodell zur makroskopischen und mikroskopischen Thermodynamik erstellt werden, welches in der dargestellten Form präsentierbar ist. Dieses soll einer Lehrperson vorgestellt und durch ein Interview, angelehnt an den Stil einer Akzeptanzbefragung [28], evaluiert werden.

3.5.1 Makroskopische Thermodynamik

Die Entropie als Teil der Fundamentalgleichung (Erklärung 1)

Man beobachtet in der Natur verschiedene Abläufe, welche augenscheinlich verschiedene Ursachen haben und einander beeinflussen können. Um die Erklärung einfach zu halten, beschränken wir uns auf die zwei Phänomene Wärme Q und mechanische Arbeit W . Es lässt sich beobachten, wie Systeme diese Größen austauschen, man nennt sie deswegen auch Transportgrößen. Zur Beschreibung führt man die den beiden Transportgrößen zugrundeliegende Eigenschaft des Systems „innere Energie“ ein. Die innere Energie eines Systems kann sich nur auf die beobachtbaren Wege *Wärme* oder *mechanische Arbeit* ändern. „Spukhafte“ spontane Änderungen ohne Ursache sollen ausgeschlossen werden (1. Hauptsatz).

Um den gesamten „Werkzeugkasten“ der Analysis anwenden zu können geht man davon aus, dass diese Prozesse über die Zeit „langsam“ und kontinuierlich ablaufen, es also keine abrupten Sprünge im Verlauf der Größen gibt. Das nennt man meist „quasistatische Prozesse“.

Der Anteil der Wärme δQ und der Anteil der mechanischen Arbeit δW beim Prozess jeweils auf die Gesamtänderung der inneren Energie dU ergänzen müssen:

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (5.1)$$

Nun würde man gerne diese Transportgrößen auf Basis von Eigenschaften der einzelnen Systeme selbst vorhersagen und quantifizieren. Um das zu erreichen, definiert man „Achsen“ für die innere Energie U . Um den Wärmeanteil zu quantifizieren, führt man die Größe Entropie S ein und für den mechanischen Teil das Volumen V . Die Größen sind jedoch nicht voneinander unabhängig wie man in der obigen Gleichung erkennen kann! Ändert sich ein Anteil, muss sich zugleich auch der andere Anteil ändern. Im Allgemeinen ist S eine Funktion von U und V , also $S(U, V)$.

Nun kann man annehmen, dass die innere Energie sich vollständig aus diesen Systemgrößen Entropie S und dem Volumen V ergibt, also, dass die innere Energie $U(S, V)$ eine Funktion der Variablen S und V ist. Da wir nur die Transportgrößen Q und W beobachten können, welche eine Konsequenz der Änderung der inneren Energie U sind, interessiert uns eben jene Änderung dU . Diese erhält man durch das totale Differential und man erhält:

$$dU = \underbrace{\frac{\partial U}{\partial S}}_T dS + \underbrace{\frac{\partial U}{\partial V}}_{-p} dV \quad (5.2)$$

$$dU = TdS - pdV \quad (5.3)$$

Die partiellen Ableitungen, die beim totalen Differential entstehen, nennt man Temperatur T und Druck p . Beim Vergleich von Gleichung 5.1 und 5.3 stellt man fest:

$$\delta Q = TdS \quad (5.4)$$

$$\delta W = -pdV \quad (5.5)$$

Man erkennt, dass sich das Paar Druck und Volumen und das Paar Temperatur und Entropie äquivalent verhalten. Was für die mechanische Arbeit das (Zylinder-) Volumen ist, ist für die Wärme die Entropie.

Je größer die Änderung der Entropie, desto größer die transportierte Wärme.

Akzeptanzfragen

1. Ist diese Erklärung für dich schlüssig? Wie findest du diese Erklärung?
2. Bitte gib diese Erklärung in deinen eigenen Worten wieder.

Anwendungsfrage

Eine Alltagsgefahr für Kinder sind Kochtöpfe mit kochendem Wasser am Herd. Wenn ein Kind am Topf zieht, kann es sich schwer verbrennen.

Begründe mithilfe der obigen Erklärung, warum man sich bei einem ganzen Topf stark verbrennt, aber bei einem kleinen Tropfen kochendem Wasser nicht? Was ist der fundamentale Unterschied zwischen dem System „Tropfen“ und dem System „Topf“? Überlege zunächst, welche Größen im Detail zwischen den Systemen unterschiedlich sind und welche gleich.

Lösungserwartung

Die Größen, die gleich sind, sind Temperatur und Druck. Die Systeme unterscheiden sich in den „Systemgrößen“ Entropie, Volumen und somit auch innere Energie. Der Topf hat größere Entropie, größeres Volumen und auch größere innere Energie.

Man verbrennt sich also, weil das System „Topf“ eine hohe Entropie und innere Energie hat, wohingegen das System „Tropfen“ eine vergleichsweise viel geringere Entropie und innere Energie hat.

Die Temperatur als lokale Änderungsrate der inneren Energie pro Entropie (Erklärung 2)

Wie zuvor beschrieben, kann die Temperatur gesehen werden als

$$T = \frac{\partial U}{\partial S}$$

Die Temperatur legt also als lokale Änderungsrate fest, um wie viel sich die innere Energie U bei einer Änderung der Entropie S verändert. Bei hoher Temperatur führt eine geringe Entropieänderung zu einer hohen Änderung der inneren Energie.

Akzeptanzfragen

1. Ist diese Erklärung für dich schlüssig? Wie findest du diese Erklärung?
2. Bitte gib diese Erklärung in deinen eigenen Worten wieder.

Anwendungsfrage

Der kochende Topf von vorhin hat nun eine geringere Temperatur von 40°C. Argumentiere mithilfe der obigen Erklärung, warum man sich diesmal nicht verbrennt.

Lösungserwartung

Da der Topf eine geringe Temperatur hat, wird bei der Übertragung von Wärme vom System Topf auf das System Kind bei ähnlicher Entropie viel weniger Energie übertragen. Selbst eine hohe Änderung der Entropie führt zu einer vergleichsweise geringen Änderung der inneren Energie und damit der übertragenen Wärme.

3.5.2 Mikroskopische Thermodynamik

Motivation der statistischen Entropieformel (Erklärung 3)

Stell dir vor, du hättest eine Box, in der ein Würfel ist. Du kannst den Würfel nicht sehen, du weißt nur, dass der Würfel prinzipiell die Ziffern 1 bis 6 haben kann. Eine Maschine schüttelt den Kasten oft und eine Kamera erkennt die Augenzahl. Auf einem Display wird dir jedoch nur die **mittlere** Augenzahl angezeigt. Die Problemstellung besteht darin, aus dieser begrenzten Information auf die Beschaffenheit des Würfels, also dessen Wahrscheinlichkeitsverteilung der Augenzahlen, rückzuschließen. Mit der Wahrscheinlichkeitsverteilung meint man in diesem Fall, die Wahrscheinlichkeit für jede Augenzahl zu kennen.

In einer (mathematisch) ähnlichen Situation befindet man sich im physikalischen Kontext, wenn man eine makroskopische Messung durchführt und etwas über die mikroskopischen Eigenschaften des Systems sagen will.

Das Problem ist: Um eine Verteilung mit einem bestimmten Erwartungswert zu erreichen gibt es (unendlich) viele Möglichkeiten. Welche zugrundeliegende Wahrscheinlichkeitsverteilung wählt man mit dieser sehr begrenzten Information eines gemessenen Mittelwert, welcher mit dem Erwartungswert der Verteilung übereinstimmen soll, aus? Man wählt die Wahrscheinlichkeitsverteilung mit maximaler Entropie, da sie die Unsicherheit der Verteilung im Mittel maximiert. Es handelt sich dabei einfach um den Erwartungswert der Information der einzelnen Mikrozustände $\ln(p_i)$. Daher ist es sinnvoll, den folgenden Ausdruck zu verwenden:

$$S = - \sum_{i=1}^t p_i \ln(p_i) \quad (5.6)$$

Die Entropie ist ein Maß für zwei Dinge „gleichzeitig“:

1. Wie viele mögliche Zustände t gibt es? Je mehr es gibt, desto größer die Entropie.
2. Welche Form hat die Wahrscheinlichkeitsverteilung? Je näher die Form an einer Gleichverteilung ist, umso höher ist die Entropie.

Die erste Eigenschaft stellt einen Zusammenhang zwischen statistischer und makroskopischer Entropie her, denn auch in diesem Fall erhöht sie sich durch die Auflösung von Zwangsbedingung, also der Erhöhung der Möglichkeiten.

Maximiert man den Ausdruck in Gleichung 5.6 unter dieser „Zwangsbedingung“ eines bekannten Erwartungswertes führt das (ohne auf die mathematischen Details einzugehen) direkt auf die Boltzmannverteilung:

$$p_i = \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_{i=1}^t e^{-\beta \varepsilon_i}} \quad \text{für } i = \{1, \dots, t\}$$

Den Nenner in der obigen Gleichung nennt man **Zustandssumme** Q und es stellt sich heraus, dass aus ihr im kanonischen Ensemble schon alle makroskopischen Größen folgen, wie zum Beispiel die innere Energie U , die Entropie S , der Druck P oder die Temperatur T , ohne auf die Details genauer einzugehen.

Das mathematische Beispiel mit dem Würfel und der physikalische Anwendungsfall unterscheiden sich darin, dass für den physikalischen Fall genaue physikalische Rahmenbedingungen gelten müssen, nämlich eine konstante Temperatur und damit eine konstante mittlere innere Energie. Man kann diese Annahmen unter dem Begriff „kanonisches Ensemble“ zusammenfassen. Die mittlere innere Energie ist vergleichbar mit dem Mittelwert, den man im Würfelbeispiel ablesen kann.

Akzeptanzfragen

1. Ist diese Erklärung für dich schlüssig? Wie findest du diese Erklärung?
2. Bitte gib diese Erklärung in deinen eigenen Worten wieder.

Anwendungsfrage

Beantworte und Begründe unter Verwendung von Gleichung 5.6 folgende Fragen:

Welcher Würfel hat mehr Entropie, einer mit 6 Seiten oder einer mit 12?

Welcher Würfel hat mehr Entropie, einer mit verschiedenen Ziffern auf jeder Seite oder einer mit der gleichen Ziffer auf jeder Seite?

Hat ein System mit 6 Teilchen oder mit 12 Teilchen mehr Entropie?

Hat ein System, in welchem die Gesamtenergie auf alle Teilchen gleichmäßig aufgeteilt ist mehr Entropie, oder eines, in dem nur ein Teilchen die gesamte Energie hat?

Begründe deine Entscheidungen!

Lösungserwartung

Der Würfel mit 12 Seiten hat mehr Entropie, da es mehr mögliche Zustände gibt.
Der Würfel mit verschiedenen Ziffern auf jeder Seite hat eine höhere Entropie, da dies einer Gleichverteilung entspricht.
Ein System mit 12 Teilchen hat mehr Entropie, weil es mehr mögliche Zustände gibt.
Ein System, in welchem die Gesamtenergie gleichmäßig aufgeteilt ist, hat mehr Entropie, da dies im Gegensatz zum anderen Fall einer Gleichverteilung entspricht.

Vom mikroskopischen Modellsystem zu den makroskopischen Größen: Simulation (Erklärung 4)

Durch ein einfaches Modellsystem lässt sich der Vorgang, wie aus dem statistischen Modell der Boltzmannverteilung alle makroskopischen Größen folgen ganz gut nachvollziehen, man muss dazu nämlich nur die Zustandssumme bestimmen.

Angenommen man hat m Boxen und n Teilchen, welche durch eine Wand, die Wärmeaustausch zulässt und Teilchenaustausch unterbindet, von einem Wärmebad mit konstanter Temperatur T getrennt sind. Das entspricht der Grundannahme des kanonischen Ensembles.

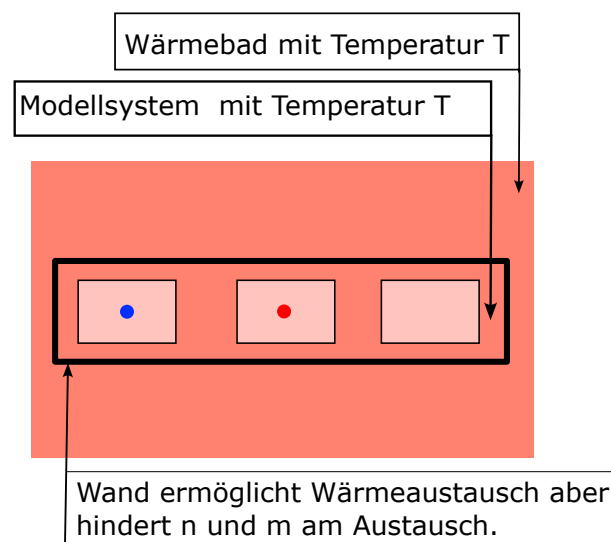


Abbildung 3.8: Grafische Darstellung des Modellsystems. Das System befindet sich im thermischen Gleichgewicht mit einem Wärmebad und durch eine Wand werden n und m konstant gehalten. Damit sind die Variablen T , n und m (zeitlich) konstant.

Die Energie E_ν eines bestimmten Mikrozustandes ν wird dabei vereinfacht folgendermaßen festgelegt:

$$E_\nu = \begin{cases} -\kappa & (\kappa > 0) \quad \text{falls alle Teilchen in einem Behälter} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Die Zustandssumme im kanonischen Ensemble ergibt sich durch

$$Q = \sum_{j=1}^t e^{-\frac{E_j}{k_B T}} \quad (5.7)$$

In unserem Fall bleibt also nur zu überlegen, wie viele Zustände es insgesamt mit Energie $-\kappa$ gibt und wie viele mit Energie 0.

Die Gesamtanzahl an Möglichkeiten, um n Teilchen auf m Boxen aufteilen zu können, ist m^n . Da es immer genau m Boxen gibt, gibt es m Fälle mit Energie $-\kappa$ und daher $m^n - m$ Fälle mit Energie 0. Daher folgt:

$$Q = \underbrace{m \cdot e^{\frac{\kappa}{k_B T}}}_{m \text{ Zustände mit Energie } -\kappa} + \underbrace{(m^n - m) \cdot e^{\frac{0}{k_B T}}}_{m^n - m \text{ Zustände mit Energie } 0} \quad (5.8)$$

$$Q = m \cdot e^{\frac{\kappa}{k_B T}} + m^n - m \quad (5.9)$$

Alle makroskopischen Größen lassen sich damit wie in Tabelle 3.2 bestimmen, ohne an dieser Stelle einen Beweis dafür anzuführen.

Innere Energie U	$U = -\frac{\partial \ln(Q)}{\partial \beta}$
Entropie S	$S = k_B \ln(Q) + \frac{U}{T}$
Freie Energie F	$F = U - TS = -k_B T \ln(Q)$
Chemisches Potential μ	$\mu = \frac{\partial F}{\partial n} = -k_B T \frac{\partial \ln(Q)}{\partial n}$
Druck P	$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = k_B T \frac{\partial \ln(Q)}{\partial V}$

Tabelle 3.2: Tabelle der thermodynamischen Größen im kanonischen Ensemble. Alle Größen sind durch die Zustandssumme Q vollständig charakterisiert.

Diesen Vorgang kann man auch mithilfe eines Computers simulieren: Man verschiebt zufällig Teilchen zwischen den Boxen. Falls nicht alle Teilchen in einer Box sind, wird der Schritt angenommen, falls alle in einer Box sind, wird der Schritt mit der Wahrscheinlichkeit $e^{-\kappa}$ angenommen, was aus der Boltzmannverteilung folgt. Das Resultat ist in Abbildung 3.9 und 3.10 dargestellt:

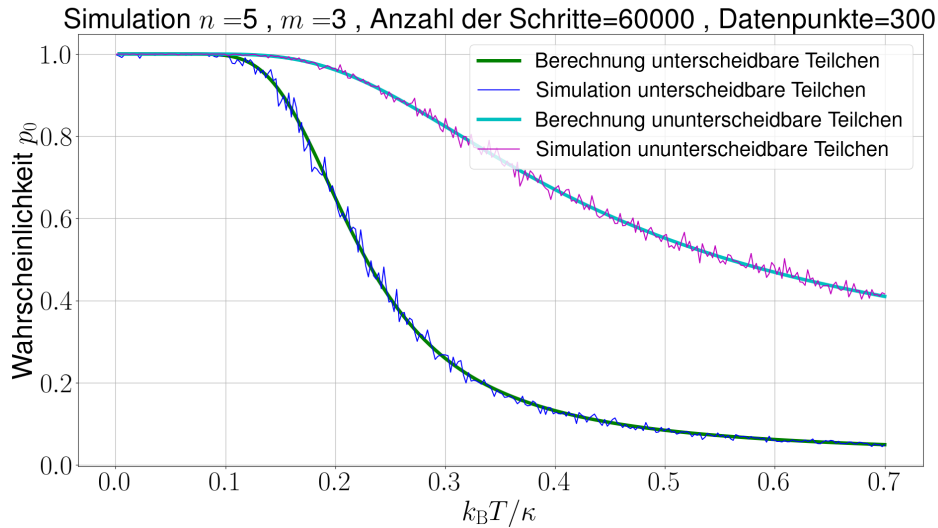


Abbildung 3.9: Simulation mit $n = 5$ und $m = 3$. Es wurden jeweils 60000 Schritte an 300 Datenpunkten durchgeführt.

Man kann für größere n bzw. m in Abbildung 2.9 erkennen, wie der Übergang immer „schärfer“ wird.

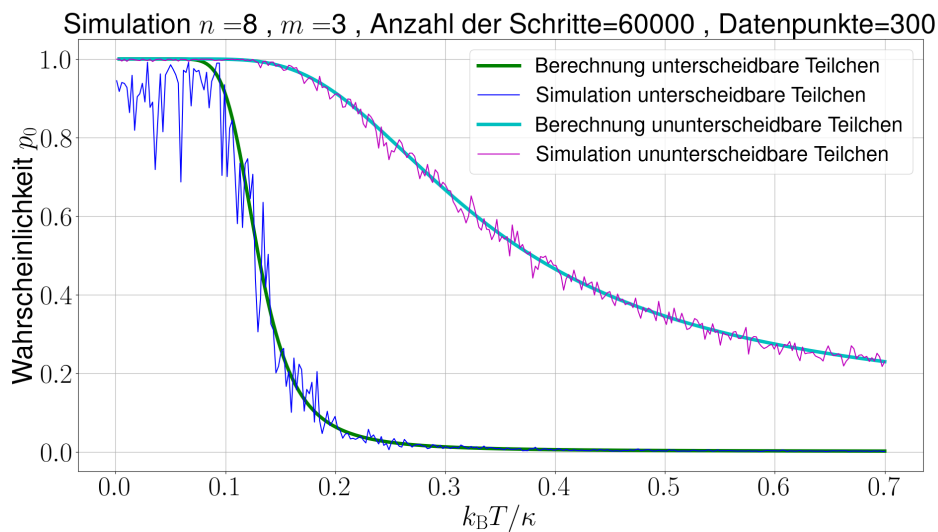


Abbildung 3.10: Simulation mit $n = 8$ und $m = 3$. Es wurden jeweils 60000 Schritte an 300 Datenpunkten durchgeführt.

Betrachtet man die Gleichung der freien Energie $F = U - TS$ kann man eine anschauliche Begründung für das Sprungverhalten finden: Die freie Energie nimmt im Gleichgewichtszustand ein Minimum bezüglich der Zwangsbedingung (Kontakt mit Wärmebad und Wand) an.

Akzeptanzfragen

1. Ist diese Erklärung für dich schlüssig? Wie findest du diese Erklärung?
2. Bitte gib diese Erklärung in deinen eigenen Worten wieder.

Anwendungsfragen

1. Die Simulation funktioniert nicht mehr auf diese Weise, wenn man große n und m wählt. Versuche eine Begründung zu finden!

Hinweis: Betrachte, wie sich die Anzahl an Möglichkeiten bei der Veränderung von n bzw. m ändert.

2. Begründe anhand der freien Energie $F = U - TS$, warum dieses Sprungverhalten auftritt und wie dieses von der Temperatur abhängt. Betrachte dazu den Fall von sehr niedrigen $T \rightarrow 0$ und für sehr hohem $T \rightarrow \infty$.

Lösungserwartung

1. Die Anzahl an Gesamtmöglichkeiten nimmt mit n exponentiell zur Basis m und mit m zur n -ten Potenz. Die Gesamtmöglichkeiten nehmen also mit der Erhöhung von m und n sehr schnell zu.
Die Anzahl an Fällen, in denen eine Box voll belegt ist, bleibt jedoch immer m . Diese nimmt also nur linear mit m zu.

Ab einer gewissen Anzahl von Boxen und Teilchen braucht der Algorithmus im Mittel absurd lange, bis sich alle Teilchen zufällig in einer Box befinden.

2. Bei hohen Temperaturen dominiert der Term $-TS$ die Gleichung. Damit die freie Energie minimal wird, muss die Entropie maximal werden, was bei einer möglichst gleichmäßigen Verteilung der Teilchen auf die Boxen der Fall ist. Bei sehr niedrigen Temperaturen wird der Term $-TS$ immer unbedeutender und die innere Energie U dominiert. Die innere Energie U ist im kondensierten Zustand, also wenn alle Teilchen in einer Box sind, minimal.

3.5.3 Ergebnisse des Interviews

Die befragte Person studiert derzeit im Master Lehramt Mathematik und Physik im 5. Semester. Insgesamt studiert die befragte Person seit dem Wintersemester 2017.

Die befragte Person unterrichtet im 2. Dienstjahr an einer AHS im 6. Wiener Gemeindebezirk. Im 1. Dienstjahr unterrichtete die Person 8 Stunden Mathematik und 2 Stunden Physik. Im 2. Dienstjahr 11 Stunden Mathematik und 5 Stunden Physik. Das behandelte Thema wurde von der befragten Person noch nicht unterrichtet.

Die befragte Person wurde mir von meiner Mitbetreuerin aus einem Kurs für die Schulpraxis im Masterstudium Lehramt Physik vermittelt.

Aufgrund des Umfangs der Arbeit wird nur ein Interview geführt, um Anhaltspunkte zu bekommen, wie tauglich die Erklärungen in der Praxis sind. Da das Interview nicht sehr lange

dauern sollte aber trotzdem ein breiter Bereich der Erklärungen abgedeckt werden soll, sind die Erklärungen an manchen Stellen etwas verkürzt, was bei der Präsentation zu einigen Unklarheiten führen kann. Ziel ist es daher, dass die befragte Person die Struktur der Erklärung nachvollziehen, mithilfe der Unterlagen reproduzieren und Anwendungsbeispiele lösen kann. Ein voll umfängliches Vermitteln der zugrundeliegenden Thematik kann in dieser kurzen Zeit nicht vorausgesetzt werden.

Es werden nur relevante Teile des Interviews transkribiert und das in der Form der „einfachen Transkription“ nach Desing und Pehl [9]. Alle vier Teilbereiche des Modells wurden von der befragten Person als schlüssig und sinnvoll empfunden. Alle Erklärungen konnten selbstständig mithilfe des Erklärungstextes konzeptuell erklärt werden.

Alle Anwendungsfragen konnten mithilfe des Anleitungstextes so gelöst werden, wie es in der Lösungserwartung beschrieben ist.

Für Erklärung 1 und 2 gibt es keine speziellen Passagen, welche erwähnenswert wären. Dieser Teil verlief genau wie geplant und ohne nennenswerte Vorkommnisse.

Es wurde für die befragte Person vor allem in Erklärung 3 zur statistischen Entropieformel schwieriger der Erklärung zu folgen. Der Zusammenhang der statistischen Entropie wurde in der Erklärung nicht ausführlich genug dargestellt. Am Ende wurde daher nach dem generellen Eindruck zu Erklärung 3 gefragt:

Befragte Person: Puh... Ich denke auf jeden Fall, dass mans verstehen kann ... dass es schlüssig ist

Interviewer: Schlüssig ist es? Ok...

Befragte Person: Ja, dass mans verstehen kann, aber dann muss man halt wieder voll Vorwissen aufbauen, also das ist ... wenn man das einfach so sieht ...

Um diesen Zusammenhang verständlicher zu machen hätte es wahrscheinlich eine viel ausführlichere Einführung der Größe $\ln(p_i)$ gebraucht. Im Gespräch wurde explizit nachgefragt, „was dieses $\ln(p_i)$ nochmal schnell war“. Genau diese Größe scheint das größte Hindernis beim Verständnis der statistischen Entropieformel zu sein. Für diesen sollte also bei der Anwendung des Erklärkonzeptes eine fundierte Grundvorstellung aufgebaut werden.

Erklärung 4 war für die befragte Person wieder einfacher zu folgen. Die Person hatte nach der Erklärung eine gute Intuition für das Problem, was durch eine sehr schnelle Lösung der Anwendungsfragen erkennbar war.

Am Ende des Interviews wurden noch generelle Fragen zum Konzept gestellt. Auf die Frage, was die befragte Person vom Konzept an sich als Gesamtheit hält:

Befragte Person: Ja also ich find das lebt auf jeden Fall davon, dass das irgendwer erzählt, also wenn ich das jetzt nur so hinkrieg, dann natürlich nicht... aber wenn das jetzt Teil einer Vorlesung wäre dann auf jeden Fall. Es ist auch nachvollziehbar und es ist auch immer an gewisse Beispiele gehalten... ähm ... also ich glaub es lebt einfach davon, dass du dann auch immer einen Vergleich bringst zu anderen Dingen als wenn das nur einfach so dasteht... also wenn das jetzt im Zuge einer Vorlesung passiert... ja ... kann man auf jeden Fall gut verstehen.

Interviewer: Sehr gut ok.

Befragte Person: Ja also das auch mit dem Würfel find ich auch ganz gut, dass man nochmal auf das eingeht oder das du da immer wieder Vergleiche machst mit dem Volumen oder das du da auch mit diesen Druck oder mit Druck und Volumen und irgendwas argumentierst ich find davon lebt es halt das man es schneller und leichter verstehen kann... aber wenn man das einmal gehört hat und das so hier hinbekommt, dann ist das auch verständlich.

Im weiteren Verlauf des Gesprächs zur Bewertung des Gesamtkonzeptes wurde gesagt:

Befragte Person: Ich fänd auf jedenfall schön wenn es da noch irgendwas Moderiertes geben würde ja...

Interviewer: Wie meinst du moderiert?

Befragte Person: Also je nachdem... ob das jetzt als Video noch mal kurz durchgegangen wird oder ob das jetzt in einer Vorlesung kommt oder weiß ich was... also das das nochmal irgendwo wo erzählt wird irgendwo fänd ich ganz nett... ich mein ist die Frage ob das irgendwie realistisch ist aber ich fand das ganz gut wie du das einfach erklärt hast. ...

Befragte Person: Ja und hald diese Vergleiche ziehen und ich find auch diese Akzeptanzbefragungsfragen eigentlich ganz interessant das auch da einzubinden...

Interviewer: Also auch in der Vorlesung meinst zum Beispiel?

Befragte Person: Ja oder als Übungsbeispiel zum Bei ... also entweder gemeinsam oder dann als Aufgabe für die Studenten ... weil die passen ja dazu also die machen schon Sinn... also ich würd das schon einbinden weil dann denkt man auch vielleicht wirklich drüber nach weil... sicher ists immer das Gleiche, wenn dus theoretisch hörst oder so dann eher hmmm jaa voll... aber wenn dus nicht anwendest...

Interviewer: Aber du würdest sagen der Ansatz an sich ist für Lehrpersonen für den wissenschaftlichen Teil... wünschenswert?

Befragte Person: Geeignet ja... voll...

Interviewer: Schon geeignet, gut...

Befragte Person: Ja auf jeden Fall doch... durchaus.

Aus diesem Gespräch lässt sich ableiten, dass das Erklärkonzept als durchaus positiv wahrgenommen wird, und der Wunsch besteht, dieses Konzept etwas mehr im Detail in Form von Videos oder im Zuge einer Vorlesung präsentiert zu bekommen. Auch die Akzeptanzfragen und die Anwendungsfragen wurden als sinnvoll empfunden und es wurde der Vorschlag gemacht, diese Art von Fragen in Vorlesungen und Übungen einzubinden.

Auf die Frage, wie für die Person dieser Erkläransatz mit der Vorgehensweise in der passenden Vorlesung zu vergleichen ist:

Befragte Person: ... ich kann nur sagen, dass ich jetzt das Gefühl hab, dass ich jetzt wieder deutlich mehr darüber weiß und ich weiß nicht ob ich das damals so schnell halbwegs verstanden hab was damit gemeint ist. Auch der Zusammenhang aus ... Wärme, mechanische Arbeit, innere Energie und so weiter ist schon eine sinnvolle Zusammensetzung.

Offensichtlich hat die befragte Person das Gefühl, die Zusammenhänge verschiedener thermodynamischer Größen konzeptuell in kurzer Zeit verstanden zu haben.

Der Gesamteindruck des vorgestellten Konzeptes ist laut der befragten Person positiv.

Kapitel 4

Diskussion hinsichtlich der Schulrelevanz und Zusammenfassung

4.1 Zusammenfassung der Arbeit

Im Zuge dieser Arbeit konnte ein Teilgebiet der Thermodynamik theoretisch behandelt und durch ein anschauliches analytisch lösbares Modellsystem verdeutlicht und simuliert werden. Aus dieser Fachstruktur wurde im weiteren Verlauf durch didaktische Rekonstruktion ein Erklärmodell für die Thematik erstellt, welches im Zuge des Interviews zumindest qualitativ als nachvollziehbar und sinnvoll.

Allerdings hat sich diese Arbeit nur mit einem Teil der relevanten Themengebiete im Lehramtsstudium beschäftigt und die Lerneffektivität des Modells durch eine quantitative Evaluierung wurde nicht durchgeführt und ist somit nicht bestätigt. Die qualitative Erhebung lässt jedoch hoffen, dass der Ansatz für Studierende und Physiklehrpersonen zu einem guten konzeptuellen Verständnis des Themengebietes führt.

Weiterführende Themengebiete könnten, ausgehend von dem Erklärmodell in dieser Arbeit, entwickelt werden.

Weitere Arbeiten wären notwendig, um die Lerneffektivität des Modells zu überprüfen und, bei einem positiven Ergebnis, auch weitere Themengebiete in ähnlicher Weise zu behandeln.

4.2 Thermodynamik im Unterricht und Lehrplan

Im neuen Lehrplan der AHS Unterstufe [24] zählt der Begriff „Energie“ zu den zentralen fachlichen Konzepten:

„Eine der wesentlichsten Größen der Physik ist die abstrakte Bilanzgröße Energie. In einem abgeschlossenen System bleibt die Gesamtenergie immer erhalten. Die Vorgänge in diesem System lassen sich dann durch die Verwendung verschiedener Energieformen wie Bewegungsenergie und chemische Energie beschreiben.“ [24]

Der Energiebegriff nimmt daher eine ganz zentrale Rolle im Lehrplan und damit auch im Physikunterricht der Unterstufe ein.

Ich denke, dass durch den Entropiebegriff und in weiterer Folge der Fundamentalgleichung der Thermodynamik konzeptuell ein umfangreicherer Energiebegriff eingeführt werden könnte, der die Thematik generell vereinfachen könnte.

Die Paare Temperatur und Entropie, Druck und Volumen und chemisches Potential und Stoffmenge sind jeweils Teil einer „Energieform“. Die Energieerhaltung besteht darin, dass man die jeweiligen Transportgrößen Wärme, mechanische Arbeit und chemische Arbeit nicht willkürlich beobachten kann, sondern all diese Phänomene auf der „Bilanzgröße“ innere Energie basieren. Man könnte diesen Zusammenhang eventuell noch um elektrische Energie erweitern. Damit hätte man einen konzeptuellen fundamentalen Zusammenhang zwischen allen im Schulunterricht relevanten Energieformen in einer relativ einfach erscheinenden Gleichung, sofern man die Ableitungen konzeptuell durch ein Δ als „kleine Änderung“ ersetzt, ähnlich dem didaktisch angepassten Zusammenhang für die Newton'sche Bewegungsgleichung $F \cdot \Delta t = m \cdot \Delta v$, der im Lehrplan erwähnt wird.

Allerdings müsste man dabei betonen, dass dieser Zusammenhang nur gilt, wenn die Prozesse sehr „langsam“ ablaufen, also quasistatische Prozesse sind.

Generell kommt diese Thematik im Lehrplan nur in der dritten Klasse zu einem kleinen Teil (Kompetenzbereich Energie) und in der vierten Klasse im Zusammenhang mit dem Kompetenzbereich Wetter und Klima vor.

In der Oberstufe mit mehr als sieben Wochenstunden (z.B. Realgymnasium) kommt das Thema in der 5. Klasse vor, sogar mit direkter Erwähnung der Entropie.

In der Oberstufe mit weniger als sieben Wochenstunden kommt das Thema je nach Auslegung sehr allgemein vor. Alles, was dazu im Lehrplan im Bereich Lehrstoff steht, ist folgende Zeile: „Energieerhaltung und Grundlagen der Thermodynamik“ [24].

Auf diesen fundamentalen thermodynamischen Zusammenhang mit allen zugehörigen Größen könnte meiner Meinung nach ein viel größerer Fokus gelegt werden, da es die konzeptuelle Basis für sehr viele physikalische Phänomene darstellt. Der Begriff der (inneren) Energie ergibt viel mehr Sinn, wenn er in den Gesamtkontext eingebunden ist und könnte daher insgesamt zu einer Vereinfachung führen.

4.3 Thermodynamik im Lehramtsstudium Physik

Dem Thema Thermodynamik kommt meines Erachtens im Lehramtsstudium Physik eher sporadisch vor (siehe Curriculum [27]). Im Wesentlichen kommt die behandelte Thematik nur im Modul „Theoretische Physik IV“ mit insgesamt 4 ECTS Punkten vor. Diese teilen sich auf in eine Vorlesung mit 2 ECTS und eine Übung mit 2 ECTS. Insgesamt ergibt sich daher eine vorgesehene Gesamtstundenanzahl von 100 Stunden. Die Thermodynamik nimmt daher einen eher kleinen Anteil im Curriculum ein.

Da das Thema auch im Lehrplan wenig vertreten ist, ist dies auch nachvollziehbar. Gerade deshalb sollte man die Zeit sehr effizient nutzen und es braucht gut verständliche didaktische Konzepte, um die „Key ideas“ der Thermodynamik zu vermitteln. Der Entropiebegriff spielt eine wichtige Rolle in diesem Zusammenhang.

4.4 Ziele der Arbeit

Diese Arbeit gliedert sich in zwei Ziele:

1. Die analytische Lösung und Simulation eines einfachen Modellsystems, um möglichst anschaulich zu verdeutlichen, wie aus der statistische Thermodynamik die makroskopi-

schen Größen folgen. Darüber hinaus wird das dabei beobachtete sprungartige Verhalten (Pseudophasenübergang) untersucht.

2. Die Erstellung eines didaktischen Modells zum Entropiebegriff unter Anwendung der didaktischen Rekonstruktion. Dabei werden durch Elementarisierung aus der Sachstruktur von Ziel 1 Key Ideas erstellt (siehe dazu Kapitel 3.2.1).

Am Ende gibt es sowohl zur makroskopischen als auch zur statistischen Thermodynamik einige Key Ideas.

Die Arbeit wurde in der Hoffnung gemacht, ein tieferes Verständnis des Zusammenhanges zwischen statistischer und makroskopischer Thermodynamik sowie des Entropiebegriffes generell zu erlangen.

Dieses tiefere Verständnis sollte idealerweise zu verwertbaren, möglichst einfachen Key Ideas führen.

4.5 Zusammenhang zwischen den beiden Teilen der Arbeit, Selbstreflexion und Schulrelevanz

Zusammenfassend wurde im ersten Teil die theoretische Grundlage für die Lösung eines thermodynamischen Modellsystems erarbeitet. Dieses wurde im Anschluss analytisch gelöst, die analytische Lösung wurde auf ihr Sprungverhalten (Pseudophasenübergang) untersucht und anschließend auch simuliert, wobei die Simulation mit der analytischen Lösung verglichen wurde.

Im zweiten Teil wurde ein Versuch unternommen auf Basis dieses Modellsystems ein didaktisches Erklärmodell zum Entropiebegriff zu erstellen.

Diesen Zusammenhang herzustellen ist nicht ganz einfach. Entropie ist ein Begriff, welcher vielen studierenden Schwierigkeiten bereitet. Es fehlt in der Regel an „anschaulichen“ Vorstellungen zur Entropie. Ich kann mich noch gut erinnern, dass in meiner Schulzeit in einer höheren technischen Versuchsanstalt in Maschinenbau und Automatisierungstechnik der Begriff Entropie direkt damit eingeführt wurde, dass man sich kein Bild von der Entropie machen soll.

Im zweiten Teil der Arbeit wird jedoch genau das versucht, was laut der Grafik in [17, S. 107], welche damals verwendet wurde, nicht gemacht werden soll, nämlich den Begriff greifbarer und anschaulicher zu machen.

Das Buch, in dem die Abbildung zu finden ist, richtet sich eher an Ingenieure als an Physiker. Entropie wird in [17] wie meist üblich über Unordnung erklärt, hohe Unordnung bedeutet hohe Entropie. Unordnung ist jedoch kein streng definierter Begriff.

Beim Erstellen des Konzeptes in dieser Arbeit wurde versucht, den üblichen Unordnungsansatz zu umgehen. Der Begriff „Unordnung“ kommt nicht vor und es führt eigentlich am Kernprinzip des (statistischen) Entropiebegriffs vorbei.

Einen einzelnen Zustand selbst kann man, im Gegensatz zu einer Wahrscheinlichkeitsverteilung, keine sinnvolle statistische Entropie zuordnen, wird jedoch durch den Unordnungsansatz oft suggeriert. Denn meist wird ein bestimmter Zustand herausgegriffen und gesagt „dieser Zustand hat hohe Entropie, weil er sehr ungeordnet ist“.

Der Entropiebegriff kann grob gesehen von zwei Seiten aus betrachtet werden, der makroskopischen und der mikroskopischen beziehungsweise statistischen Seite.

Es konnte leider kein absolut einfacher didaktischer Zusammenhang zwischen den beiden Sichtweisen gefunden werden, welcher in einen kurzen Satz passt. Beim Vergleich der analytischen Lösung mit der Simulation des Modellsystems sieht man jedoch ganz gut, dass die Größen zusammenpassen. In Kapitel 2.2.3 konnte für das Modellsystems gezeigt werden, dass die verschiedenen Sichtweisen der Entropie äquivalent sind.

Für den makroskopischen Begriff wurde versucht, Analogien mit anderen physikalischen Begriffen herzustellen und den Größen ihre zugrundeliegende „Rolle“ in der mathematischen Modellierung zuzuordnen.

Zum Beispiel verhält sich das Paar Temperatur und Entropie sehr ähnlich wie das Paar Druck und Volumen.

Für den statistischen Entropiebegriff wurde versucht, den Begriff mathematisch zu präzisieren und Parallelen zur Informationstheorie zu ziehen. Dazu wurden auch einige Beispiele erstellt, von welchen man sich etwas einfacher ein Bild machen kann bzw. „greifbarer“ sind (Beispiele mit Würfel oder Wortlisten, siehe Kapitel 3.4.3).

Allerdings ist dabei zu beachten, dass diese Analogien nicht den vollen physikalischen Kontext berücksichtigen. Zum Beispiel ergibt der Begriff „Temperatur“ für eine Wortliste keinen Sinn. Auch der zweite Hauptsatz muss in rein theoretischen mathematischen Beispielen für Entropie nicht zwingend gelten. Der zweite Hauptsatz folgt aus der physikalischen Beobachtung und Realität, nicht aus einer fundamentalen mathematischen Herleitung.

Das physikalische Verständnis von Entropie ist daher mit einigen Einschränkungen im Vergleich zum rein mathematischen Verständnis zu sehen. Die Größe Entropie muss sich in den Gesamtkontext der Thermodynamik einbetten lassen.

Verbesserungswürdig ist die Einführung für die Information in Kapitel 3.4.3. Im Interview war gerade das der Knackpunkt für das Verständnis und könnte daher noch etwas ausführlicher bzw. verständlicher dargestellt werden. Eine tiefergehende didaktische Rekonstruktion dieses Begriffes im Rahmen der Mathematik wäre dafür bestimmt ein sinnvolles Mittel. Der Begriff könnte auch etwas besser über physikalische Größen erklärt werden. Im Wesentlichen entscheidet man sich für die Größe Information anstatt der direkten Anzahl an Anordnungsmöglichkeiten, um Vorteile für die mathematische Modellierung zu bekommen. Die Größe $-\ln(p_i)$ hängt jedoch sehr mit der Anzahl an Anordnungsmöglichkeiten zusammen. In diesem Fall steht der Schritt für eine einfachere mathematische Handhabung eventuell dem konzeptuellen Verständnis im Weg.

In der Schule spielt zwar die Thermodynamik selbst keine herausragende Rolle, kommt jedoch durchaus vor und der Energiebegriff, welcher ganz eng mit dem Entropiebegriff verbunden ist, ist ganz generell eines der zentralen Konzepte im Lehrplan für Physik.

Für Physiklehrpersonen ist es also sehr von Vorteil, sich mit dem Thema wohl zu fühlen, wofür diese Arbeit hoffentlich einen Teil beitragen könnte.

4.6 Limitationen der Arbeit

Trotz langem Nachdenken über das Thema konnte kein ganz einfacher konzeptueller Zusammenhang zwischen makroskopischer und mikroskopischer Entropie gefunden werden, welcher sich in einen ganz kurzen Satz verpacken lässt. Die Äquivalenz konnte jedoch im ersten Teil zumindest im Modellsystem überprüft werden.

Die Simulation funktioniert nur für eine relativ kleine Anzahl an Teilchen und Boxen in einer angemessenen Zeit. Die Laufzeit der Simulation könnte unter Umständen durch einen anderen

Ansatz optimiert werden.

Das Modellsystem selbst ist bewusst sehr einfach gehalten, um analytisch lösbar zu sein. Daher handelt es sich um einen ziemlichen Spezialfall.

Die Evaluierung durch ein Interview war nicht sonderlich umfangreich und diente nur einer groben qualitativen Überprüfung. Es wäre durchaus wünschenswert, das Erklärmodell etwas detaillierter qualitativ und quantitativ zu evaluieren.

Das liegt jedoch außerhalb des Umfangs dieser Arbeit.

Der Informationsbegriff sollte meiner Meinung nach noch besser veranschaulicht werden. Das didaktische Erklärmodell lässt sich bestimmt durch detailliertere Analyse der einzelnen Größen weiter verfeinern. Es stellt einen groben Abriss und mehr oder weniger ersten Versuch dar. Für Teile des statistischen Teils wäre bestimmt eine fächerübergreifende Erarbeitung mit dem Unterrichtsfach Mathematik sinnvoll.

Des Weiteren wurde nur ein kleiner Teil der Thermodynamik durch didaktische Rekonstruktion aufbereitet. Falls weitere qualitative und quantitative Evaluierungen des Erklärmodells positiv verlaufen würden, wäre eine ähnliche Aufbereitung für andere Teile der Thermodynamik wünschenswert.

4.7 Abschließende Bemerkungen

Man hat als Lernender der Thermodynamik den Eindruck, dass die Entropie meist eine Größe ist, die für Studierende „plötzlich“ auftaucht. Dieses Gefühl hat man vermutlich, weil man zu dem Begriff keine Alltagsvorstellungen aufgebaut hat, ganz im Gegensatz zu Energie, Wärme, Arbeit oder Temperatur. Das macht den Begriff oft schwer greifbar. Klassische Vorgehensweisen in einführenden Werken zur Thermodynamik gehen darauf für gewöhnlich nicht im Detail ein. Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, den Begriff greifbarer zu machen.

Im Unterricht kommt der Begriff kaum vor. In Schulbüchern wird er oft durch die übliche Unordnungserklärung eingeführt, was relativ irreführend ist.

Insgesamt stellt das Modellsystem sehr schön dar, dass die Theorie der Thermodynamik wunderbar mit der „Realität“ zusammenpasst. Die analytische Lösung passt sehr gut auf die Realisierung durch einfaches umherschoben von Teilchen zwischen Boxen. Man kann daraus lernen, dass diese statistische Theorie nicht nur in der Theorie funktioniert, sondern tatsächlich chaotische Realisierungen sehr gut mit statistischen Mitteln vorhersagen kann. Das entspricht einer sehr anschaulichen Darstellung des Kerngedankens der statistischen Thermodynamik.

Ich würde mir wünschen, dass in Vorlesungen zur Thermodynamik für das Lehramt ein stärkerer Fokus darauf gelegt wird, korrekte Vorstellungen zu den Begriffen aufbauen zu können. Für die statistische Mechanik ist eine solide anschauliche Einführung in die Statistik selbst bestimmt sinnvoll. Diese passiert zwar bereits häufig, wird meiner Erfahrung nach jedoch eher kurz behandelt.

Literaturverzeichnis

- [1] BACKHAUS, U. ; SCHLICHTING, H.-J. : *Die Unumkehrbarkeit natürlicher Vorgänge -Phänomenologie und Messung als Vorbereitung des Entropiebegriffs.* https://www.uni-muenster.de/imperia/md/content/fachbereich_physik/didaktik_physik/publikationen/unumkehrbarkeitvorgaenge.pdf. Version: 1981
- [2] BEIGLBÖCK, M. ; BERESTYCKI: *Stochastik für das Lehramt.* https://www.mat.univie.ac.at/~mathias/SkriptWS_SL.pdf. Version: 2024
- [3] BIPM: *Le Système international d'unités / The International System of Units ('The SI Brochure').* 9th edition. Bureau international des poids et mesures <https://www.bipm.org/documents/20126/41483022/SI-Brochure-9-EN.pdf/2d2b50bf-f2b4-9661-f402-5f9d66e4b507?version=1.12&t=1685993350255&download=true>. – ISBN 978-92-822-2272-0
- [4] DILL, K. A.: *Molecular driving forces : statistical thermodynamics in biology, chemistry, physics, and nanoscience.* 2. ed. London [u.a.] : Garland Science, 2011. – ISBN 9780815344308
- [5] DUIT, R. : Piko- Briefe: Der fachdidaktische Forschungsstand kurzgefasst. (2010). – <https://www.leibniz-ipn.de/de/das-ipn/abteilungen/didaktik-der-physik/piko/pikobriefe032010.pdf>
- [6] ERNST KIRCHER, H. E. F. Raimund Girwidz G. Raimund Girwidz (Hrsg.): *Physikdidaktik / Methoden und Inhalte.* 4th ed. 2020. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg : Imprint: Springer Spektrum,, 2020. – ISBN 3-662-59496-X
- [7] FEY, P. : *Informationstheorie.* 2. Auflage, Reprint 2021. Berlin Boston : De Gruyter, 2022 (Elektronisches Rechnen und Regeln : Sonderband 3). – ISBN 9783112550700
- [8] FRENKEL, D. : *Understanding molecular simulation : from algorithms to applications.* 2nd ed. San Diego : Academic Press, 2002 (Computational science series 1). – ISBN 9780080519982
- [9] GENAU, L. : *Einfache Transkription nach Dresing & Pehl.* <https://www.scribbr.at/methodik-at/transkriptionsregeln/>. – abgerufen am 13.02.2025
- [10] HARTINGER, S. : *Programmieren in Python.* https://www.uni-regensburg.de/assets/physik/fakultaet/IT/Tutorials-Installation-Programming-Environment/Programmieren_in_Python.pdf. Version: 2020. – abgerufen am 04.02.2025

- [11] HERRMANN, F. ; HAUPTMANN, H. ; SCHWARZE, H. : *Der Karlsruher Physikkurs*. Bd. 2: *Der Karlsruher Physikkurs für die Sekundarstufe II : Thermodynamik*. 2019. Aulis Verlag, 2019
- [12] HEWITT, P. G.: *Conceptual Physics*. 12. Pearson, 2014. – ISBN 9781292057538,129205753X
- [13] JAYNES, E. T.: Information theory and statistical mechanics I. In: *The Physical Review* 106 (1957), Nr. 4, S. 620–630
- [14] JAYNES, E. T.: Where do we stand on maximum entropy. In: *Maximum Entropy Formalism Conference, MIT*, 1978
- [15] *Kapitel The Gibbs paradox*. In: JAYNES, E. T.: *Maximum Entropy and Bayesian Methods*, . Kluwer Academic Publishers, 1992, S. 1–21
- [16] KIRCHER, E. ; GIRWIDZ, R. ; HÄUSSLER, P. : Elementarisierung und didaktische Rekonstruktion. In: *Physikdidaktik*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg (Springer-Lehrbuch). – ISBN 3642016014, S. 115–148
- [17] LABUHN, D. : *Keine Panik vor Thermodynamik! : Erfolg und Spaß im klassischen „Dickbrettbohrerfach“ des Ingenieurstudiums*. 5th ed. 2011. Wiesbaden : Vieweg+Teubner Verlag : Imprint: Vieweg+Teubner Verlag,, 2011. – ISBN 3–8348–9948–8
- [18] LEHN, R. u. a.: *Gutachten über den Karlsruher Physikkurs*. https://www.dpg-physik.de/veroeffentlichungen/publikationen/stellungnahmen-der-dpg/bildung-wissenschaftlicher-nachwuchs/kpk/stellungnahme_kpk.pdf. Version: 2013
- [19] LIKOS, C. : Theoretische Physik IV: Thermodynamik und Statistische Mechanik (Skriptum zur Vorlesung). (2019)
- [20] MAYRING, P. : Qualitative Inhaltsanalyse – Abgrenzungen, Spielarten, Weiterentwicklungen. In: *Forum, qualitative social research* 20 (2019), Nr. 3. – ISSN 1438–5627
- [21] MÜLLER, R. : *Thermodynamik: Vom Tautropfen zum Solarkraftwerk*. 2. De Gruyter, 2016. – ISBN 9783110445336
- [22] NOLTING, W. : *Theoretical physics. 5, Thermodynamics*. Cham : Springer, 2017. – ISBN 9783319479101
- [23] PINE, D. J.: *Introduction to Python for science and engineering*. Boca Raton, FL : CRC Press, 2019 (Series in computational physics). – ISBN 9780429014246
- [24] RIS: *Lehrplan der allgemeinbildenden höheren Schulen*. 2024. – abgerufen am 29.06.2024
- [25] STARAUSCHEK, E. : Ergebnisse einer Evaluationsstudie zum Physikunterricht nach dem Karlsruher Physikkurs. In: *Zeitschrift für Didaktik der Naturwissenschaften* 8 (2002), S. 7–21, 276 K. – ISSN 0949–1147
- [26] STRUNK, C. ; RINCKE, K. : Zum Gutachten der Deutschen Physikalischen Gesellschaft über den Karlsruher Physikkurs. (2013), April. <https://epub.uni-regensburg.de/30036/>

- [27] UNIVERSITÄT WIEN: *Teilcurriculum für das Unterrichtsfach Physik im-Rahmen des Bachelorstudiums zur Erlangung eines Lehramts im Bereich der Sekundarstufe (Allgemeinbildung) an der Universität Wien.* Universität Wien. https://senat.univie.ac.at/fileadmin/user_upload/s_senat/konsolidiert_Lehramt/Teilcurriculum_Physik_BA_Lehramt.pdf. Version: 2022. – abgerufen am 04.02.2025
- [28] *Kapitel Akzeptanzbefragungen als Methode zur Untersuchung von Lernschwierigkeiten und Lernverläufen.* In: WIESNER, R. H.; W. H.; Wodzinski: *Lernen in den Naturwissenschaften.* IPN, Kiel, 1996

Anhang A

Code der Simulation

```

1  import numpy as np
2  import copy
3  import matplotlib.pyplot as plt
4  import math
5
6  plt.rcParams.update({
7      "text.usetex": True,
8      "font.family": "Helvetica"
9  })
10
11 def anfangszustand(n, m):
12     # Erstellt m leere Listen
13     listen = [[] for _ in range(m)]
14
15     # Erstellt eine Liste von Zahlen von 1 bis n
16     zahlen = list(range(1, n + 1))
17
18     # Mischt Zahlen zufällig durch
19     np.random.shuffle(zahlen)
20
21     # Verteilt die Zahlen auf die Listen
22     for zahl in zahlen:
23         index = np.random.randint(m) # Wähle eine zufällige Liste
24         listen[index].append(zahl)
25
26     return listen
27
28
29
30
31 def anfangszustand_2(n, m):
32     # Erstellt m leere Listen
33     listen = [[] for _ in range(m)]
34
35     # Erstellt eine Liste von Zahlen von 1 bis n
36     zahlen = list(range(1, n + 1))
37
38     # Mischt Zahlen zufällig durch
39     np.random.shuffle(zahlen)
40
41     # Verteilt die Zahlen auf die Listen
42     for zahl in zahlen:
43         index = 0 # Wähle eine zufällige Liste
44         listen[index].append(zahl)
45
46     return listen
47
48
49 #Es wird gezählt, ob alle Sublisten außer eine leer ist. Falls nur eine Subliste nicht leer ist, gibt
↪ die Funktion True zurück, falls nicht, false
50 def check_alle_in_einer_box(list):
51     nicht_leer_count = 0
52     for sublist in list:
53         if len(sublist) > 0: # überprüft, ob die Länge der Subliste größer als 0 (also nicht leer) ist
54             nicht_leer_count += 1 # falls dem so ist, füge dem counter nicht leer eins hinzu
55             if nicht_leer_count > 1: # falls nicht leer größer als 1 ist, gib False zurück
56                 return False
57     return nicht_leer_count == 1 # ansonsten, gib nicht_leer_count==1 zurück, was nur dann true ist,
↪ falls GENAU EINE Subliste elemente enthält
58
59
60
61 def finde_index_zahl(zahl, liste):
62     for i in range(len(liste)):
63         for j in range(len(liste[i])):
64             if liste[i][j] == zahl:
65                 return (i, j) # Index des gefundenen Elements wird zurückgegeben
66     return None # Wenn die Zahl nicht gefunden wurde wird nichts zurückgegeben
67
68
69
70

```

```

71 def new_position(list):
72     random_box=np.random.randint(0,m)
73     if len(list[random_box])==0:
74         return (random_box,0)
75     else:
76         return (random_box, np.random.randint(0,len(list[random_box])))
77
78
79
80
81 def metropolis_step(liste,temperature):
82     temp_list=copy.deepcopy(liste)
83     index=finde_index_zahl(np.random.randint(1,n+1), temp_list)
84     new_index=new_position(temp_list)
85     temp_list[new_index[0]].insert(new_index[1], temp_list[index[0]].pop(index[1]))
86     new_list=[]
87     for i in range(len(temp_list)):
88         temp=[]
89         for x in temp_list[i]:
90             temp.append(x)
91         new_list.append(temp)
92
93     if check_alle_in_einer_box(liste)==False or np.random.rand()<np.exp(-1/temperature):
94         return new_list
95     else:
96         return liste
97
98
99
100
101 def metropolis_simulation(n,m,temperatures,steps):
102     wahrscheinlichkeit=[]
103     for temperature in temperatures: #iteriert über alle temperaturen in der Liste Temperatures
104         counter=0
105         state=anfangszustand(n,m)
106         for _ in range(steps):
107             state=metropolis_step(state, temperature) # state wirkt auf state, es wird also beginnend
108                 ↪ vom Anfangszustand immer weiter iteriert
109             if check_alle_in_einer_box(state)==True: # falls alle Zeilchen in einer Box sind, erhöhe
110                 ↪ den Zähler um 1
111                 counter+=1
112             wahrscheinlichkeit.append(counter/steps) # fügt die berechnete Wahrscheinlichkeit der Liste am
113                 ↪ Ende hinzu
114         return wahrscheinlichkeit
115
116
117 def berechne_p(n,m,temperature):
118     p=[]
119     for temperature in temperatures:
120         ergebnis=(m*np.exp(1/temperature))/(m*np.exp(1/temperature)+m**n-m)
121         p.append(ergebnis)
122     return p
123
124 # Ab hier ungeordnet
125
126 def new_position_2(list):
127     random_box=np.random.randint(0,m)
128     if len(list[random_box])==0:
129         return (random_box,0)
130     else:
131         return (random_box, np.random.randint(0,len(list[random_box])))
132
133 def select_box_ungeordnet(list):
134     box_index=np.random.randint(0,m)
135     if len(list[box_index])==0:
136         return (box_index, 0)
137     else:
138         return (box_index, np.random.randint(0,len(list[box_index])))
139

```

```

140
141
142
143 def metropolis_step_ungeordnet(liste,temperature):
144     temp_list=copy.deepcopy(liste)
145     index=select_box_ungeordnet(temp_list)
146     new_index=new_position(temp_list)
147     if len(temp_list[index[0]])==0:
148         return liste
149     else:
150         temp_list[new_index[0]].insert(new_index[1], temp_list[index[0]].pop(index[1]))
151
152     new_list=[]
153     for i in range(len(temp_list)):
154         temp=[]
155         for x in temp_list[i]:
156             temp.append(x)
157         new_list.append(temp)
158
159     if check_alle_in_einer_box(liste)==False or np.random.rand()<np.exp(-1/temperature):
160         return new_list
161     else:
162         return liste
163
164
165
166
167 def metropolis_simulation_ungeordnet(n,m,temperatures,steps):
168     wahrscheinlichkeit=[]
169     for temperature in temperatures: #iteriert über alle Temperaturen in der Liste Temperatures
170         counter=0
171         state=anfangszustand(n,m)
172         for _ in range(steps):
173             state=metropolis_step_ungeordnet(state, temperature) # state wirkt auf state, es wird also
174             ↪ beginnend vom Anfangszustand immer weiter iteriert
175             if check_alle_in_einer_box(state)==True: # falls alle Teilchen in einer Box sind, erhöhe
176                 ↪ den Zähler um 1
177                 counter+=1
178             wahrscheinlichkeit.append(counter/steps) # fügt die berechnete Wahrscheinlichkeit der Liste am
179             ↪ Ende hinzu
180         return wahrscheinlichkeit
181
182
183 def berechne_p_ungeordnet(n,m,temperature):
184     p_ungeordnet=[]
185     for temperature in temperatures:
186         ergebnis= (m*np.exp(1/temperature))/(m*np.exp(1/temperature)+((math.factorial(n+m-1))/
187             ↪ (math.factorial(n)*math.factorial(m-1))-m)
188         p_ungeordnet.append(ergebnis)
189     return p_ungeordnet
190
191
192
193 # Anzahl der Zahlen und Listen
194 n = 5 # Anzahl der Zahlen
195 m = 3 # Anzahl der Listen
196 datapoints=300 #Anzahl der Datenpunkte für den Plot
197 temperatures=np.linspace(0.001,0.7,datapoints)#Erzeugt eine Liste mit gleichen Abständen mit der Anzahl
198 ↪ von datapoints
199 steps=60000 #Anzahl der Schritte, die für die Berechnung einer einzelnen Wahrscheinlichkeit
200 ↪ durchgeführt werden
201
202 #Aufruf aller Funktionen mit den jeweiligen Parametern
203
204
205 wahrscheinlichkeit=metropolis_simulation(n,m,temperatures,steps)
206 wahrscheinlichkeit_ungeordnet=metropolis_simulation_ungeordnet(n,m,temperatures,steps)
207 p_0=berechne_p(n,m,temperatures)
208 wahrscheinlichkeit_berechnet_ungeordnet=berechne_p_ungeordnet(n,m,temperatures)
209 plt.plot(temperatures, p_0, color='g', label="Berechnung unterscheidbare Teilchen",linewidth=5)
210 plt.plot(temperatures, wahrscheinlichkeit, color="b", label="Simulation unterscheidbare Teilchen" )

```

```

205 plt.plot(temperatures, wahrscheinlichkeit_berechnet_ungeordnet, color='c', label="Berechnung
↪ ununterscheidbare Teilchen",linewidth=5)
206 plt.plot(temperatures, wahrscheinlichkeit_ungeordnet, color="m", label="Simulation ununterscheidbare
↪ Teilchen" )
207 plt.xlabel("$k_{\mathrm{B}} T / \kappa$", fontsize=40)
208 plt.ylabel("Wahrscheinlichkeit $p_0$", fontsize=40)
209 plt.xticks(fontsize=40)
210 plt.yticks(fontsize=40)
211 plt.title("Simulation $n=$" + str(n) + " , $m=$" + str(m) + " , Anzahl der Schritte=" + str(steps) + "
↪ , Datenpunkte=" + str(datapoints), fontsize=40) #Beschriftung mit den richtigen Werten
212 plt.grid(True)
213 plt.legend(fontsize=30)
214 plt.show() #zeigt die Grafik an

```
