

# Vorkurs Physikalische Chemie

Diethelm Johannsmann

## Inhalt

1	Vorbemerkungen .....	1
2	Große Zahlen und extrem große Zahlen.....	1
3	Mikrozustände, Makrozustände und das thermodynamische Gleichgewicht .....	2
4	Die logarithmische Empfindlichkeits-Skala.....	6
5	Kreisprozesse, Wärmekraft-Maschinen, Wärmepumpen und das Erzeugen von Information .....	9
6	Wie können unwahrscheinliche Ausgangszustände entstehen?.....	10
7	Merke .....	12

## 1 Vorbemerkungen

Ein Vorkurs kann immer nur einen recht begrenzten Einblick geben. Man muss auswählen. Ich habe mir Mühe gegeben, wichtige Inhalte zu streifen, dabei aber nicht schon die ganze Mathematik aufzufahren. Ich habe mir auch Mühe gegeben, Querbezüge aufzuzeigen. Und ich bin – natürlich – meinen eigenen Neigungen gefolgt.

## 2 Große Zahlen und extrem große Zahlen

Zunächst: Die Daten in der Physikalischen Chemie fallen meistens als Zahlen an. Ein Problem, Sachverhalte überhaupt erst zu quantifizieren, so wie es in der quantitativen Sozialforschung besteht, gibt es in der Physikalischen Chemie eher selten. Weiterhin: Dies ist ein guter Zeitpunkt, für immer Abschied von den reellen Zahlen zu nehmen. Die reellen Zahlen sind – so sagt man – unendlich genau definiert. Es mag ja sein, dass jemand vor einiger Zeit die Zahl  $\pi$  bis auf  $50 \times 10^{12}$  Stellen genau berechnet hat (eine kulturelle Leistung des homo ludens), aber auch diese Genauigkeit ist nicht unendlich. Computer rechnen mit endlicher Genauigkeit. Selbst wenn Sie vor sich einen Korb mit 5 Äpfeln stehen haben, gibt es im Rahmen der Quantenmechanik eine Anzahl-Fluktuation (zugegeben: sehr klein). Noch eine kleine Weisheit: Fassen Sie die Zahl  $\infty$  mit spitzen Fingern an. Wer „unendlich“ sagt, muss auch „Paradoxie“ sagen. Ein Beispiel: Es gelte erstens, dass  $1/0 = \infty$ . Es gelte weiterhin  $2/0 = \infty$ . Es gelte drittens  $\infty = \infty$ . Dann folgt  $1 = 2$ . Viel Spaß weiterhin.<sup>1</sup>

Es gibt in der Natur keine Unendlichkeiten, aber es gibt sehr große und sehr kleine Zahlen, die man beide am besten mit Zehnerpotenzen bündigt. Das klassische Beispiel, an dem gerne die Besonderheit von großen Zahlen illustriert wird, ist die Avogadro-Zahl (besser: Avogadro Konstante, sie hat die Einheit  $\text{mol}^{-1}$ ).  $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  gibt an, wie viele Moleküle sich in einem Mol befinden. Soweit kann aber niemand zählen. Dazu eine Gedanken-Experiment: Starte mit 200 g Quecksilber (einem Mol Quecksilber) und steche in das Gehäuse oben ein ganz kleines Loch, sodass die Atome, aus welchen der Dampf besteht, einzeln austreten. Dann zähle diese Atome. Dabei stellt sich das Problem, dass es kein elektronisches Gerät gibt, welches schneller zählen könnte als etwa  $10^{10}$  Ereignisse

---

<sup>1</sup> An dieser Stelle sollte man zugestehen, dass manche mathematische Folgen wohldefinierte Grenzwerte haben (Werte, die sich im Grenzfall der unendlich langen Folge einstellen). Diese Grenzwerte lassen nicht die Logik kollabieren.

pro Sekunde. Bis zur Avogadro-Zahl müsste man also  $6 \cdot 10^{13}$  Sekunden lang zählen, und wer will das schon.<sup>2,3</sup>

Sie wünschen sich noch größere Zahlen? Kein Problem. Es gibt etwa  $10^{85}$  Atome im Universum. Noch mehr? Immer noch kein Problem. Es gibt im Universum wesentlich mehr Photonen als Atome, nämlich etwa  $10^9$  mal so viele. Das macht dann bei  $10^{85}$  Atomen etwa  $10^{94}$  Photonen. Wie gesagt: Es gibt weder unendlich viele Atome, noch unendlich viele Photonen.

Wer sich noch viel größere Zahlen als die Anzahl der Photonen im Universum wünscht, mag sich der Penrose-Zahl zuwenden. Diese beträgt  $10^{(10^{123})}$ . Roger Penrose hat ausgerechnet, dass dies die Anzahl der denkbaren Mikrozustände des Universums sei.<sup>4</sup> Ein Mikrozustand ist ein Satz von Parametern, der über ein System alles aussagt, was es auszusagen gibt. (Der Nachsatz hat seinen Grund darin, dass in der Quantenmechanik manche Fragen unbeantwortbar sind. Aussagen zu solche Fragen sind nicht Teil eines Mikrozustands.) Die Penrose-Zahl hat sich Penrose nicht einfach ausgedacht. Sie hat einen Bezug zur Wirklichkeit, aber der Bezug ist ein wenig leicht und luftig. Beachten Sie: Das Universum befindet sich in genau einem Mikrozustand. Die anderen Mikrozustände sind nicht realisierte, andere denkbare Möglichkeiten. Um uns deren Natur klarzumachen, müssen wir zunächst den Zufall diskutieren.

### 3 Mikrozustände, Makrozustände und das thermodynamische Gleichgewicht

Der Zufall ist – so wie die Penrose-Zahl – ein Produkt unseres Denkens. Abwertend? Ohne Denken gibt es keine Naturwissenschaften. Die mikroskopischen Naturgesetze sind samt und sonders deterministisch. Bei bekannten Anfangsbedingungen sagen sie die Zukunft präzise vorher. Wie gesagt: bei gegebenen Anfangsbedingungen. Was die Bahn der Erde betrifft, ist diese Berechnung auch praktisch umsetzbar.<sup>5</sup> Aber schon bei den Asteroiden wird die Sache diffizil, weil neben der Sonne auch der Jupiter mitmischt. Im Prinzip kann man die Bahnen von Asteroiden ebenfalls vorhersagen, aber falls Sie sich beim Blick ins Fernrohr (bei der Bestimmung von Orten und Geschwindigkeiten der betreffenden Himmelskörper zu einem bestimmten Anfangszeitpunkt) ein klein wenig vertan haben sollten, wird dies die konkreten Vorhersagen ganz empfindlich verändern. Dies ist das berühmte 3-Körper-Problem. Kleine Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der Anfangsbedingung ziehen große Ungenauigkeiten der Bahn nach sich. Deshalb können Sie die Bahn von Ceres<sup>6</sup> in 100 000 Jahren eben *nicht* vorhersagen. Sie nicht, ich nicht und auch niemand anders. Wir führen mit dem gekoppelten Pendel ein weiteres dynamisches System vor, welches sich chaotisch im oben genannten Sinn verhält. Chaos wird von Edward Lorenz so beschrieben: “[a system is chaotic]...when the present determines the future, but the approximate present does not approximately determine the future.” *Der Zufall ist*

---

<sup>2</sup> Dazu gibt es eine interessante historische Notiz. Der Nobelpreis des Jahres 1996 wurde an die Entdecker des Fußball-Moleküls ( $C_{60}$ ) vergeben. Deren Arbeiten stammten aus den 80-er Jahren und die Evidenz bestand weitgehend aus Signalen in einem Massenspektrometer. Zugegeben, eindrucksvollen Signalen, aber eben doch Signalen, die in der Summe von einigen 1000 Molekülen hervorgerufen wurden (jawoll!). Das Interesse an  $C_{60}$  nahm zu, als 1990 im Labor von Krätschmer in Heidelberg erstmals  $C_{60}$  in Gamm-Mengen erzeugt wurde. Daran konnte man NMR-Spektren (mit nur einer Linie) aufnehmen. Heute ist ein  $C_{60}$ -Derivat ein weitverbreitetes Additiv in der organischen Elektronik. Zwischen einem Peak im Massenspektrometer und einem halbgefüllten Schnappdeckelglas liegen einige bedeutsame Zehnerpotenzen.

<sup>3</sup>  $6 \cdot 10^{13}$  Sekunden sind etwa 2 Millionen Jahre. Wenn Sie also unbedingt das Mol abzählen wollen, können sie 200 mg Quecksilber verdampfen (statt 200 g), Sie können 1000 Zähler verwenden statt einem, und Sie können dann 2 Jahre lang zählen. Das wäre nicht durch und durch abwegig.

<sup>4</sup> Roger Penrose: „The Emperor’s New Mind“. Dies ist ansonsten ein recht spekulatives Werk, dessen Kernthesen nicht jedermann überzeugen.

<sup>5</sup> Solche Rechnungen lassen sich übrigens genauso auf die Vergangenheit anwenden, wie auf die Zukunft. Das Horoskop zu Ihrer Geburtsstunde lässt sich, falls Sie versäumt haben es aufzubewahren, rekonstruieren.

<sup>6</sup> In moderner Terminologie ist Ceres ein „Zwergplanet“, kein Asteroid.

also Konsequenz unseres mangelnden Wissens.<sup>7</sup> Weil unser Wissen unvollkommen ist, sind in der Zukunft viele verschiedene Mikrozustände möglich und denkbar.

Nun müssen zwei Sachverhalte vom Himmel fallen:

- Gemäß den Gesetzen der Quantenmechanik sind die Mikrozustände diskret und abzählbar. Der Grund sei angedeutet. In der Quantenmechanik haben die Wellenfunktionen, die den Partikeln zugeordnet sind, immer eine gewisse Ausdehnung (Stichwort: Unschärfe-Relation). Sie mag klein sein, aber sie ist niemals null. Der Durchmesser des betreffenden Wellenpakets ist die beste Genauigkeit, mit der man den Ort eines Teilchens kennen kann. Die Frage, wo genau in diesem Wellenpaket sich das Teilchen befinde, ist nicht sinnvoll. Man füllt nun in Gedanken den Raum mit Parzellen dieses Durchmessers. Die Anzahl dieser Parzellen ist in etwa die Anzahl der Mikrozustände. Achtung: Dies ist eine vergrößerte Darstellung. Sie soll lediglich die endliche Zahl der Mikrozustände motivieren. Ansonsten ist die Zahl der Mikrozustände etwas verschieden von dieser „Anzahl der Parzellen“.
- Wenn man lange genug gewartet hat, sind alle Mikrozustände eines abgeschlossenen Systems, welche mit den Randbedingungen verträglich sind, gleich wahrscheinlich. Dieser Sachverhalt lässt sich übrigens nicht beweisen. Er ist ein – weithin akzeptiertes – Axiom. Es wird mit der Frage motiviert, aus welchem Grunde denn der eine oder andere Mikrozustand häufiger auftreten sollte als die anderen. Solange niemandem ein triftiger Grund dafür einfällt, geht man von einer Gleichverteilung aus.

Also: Die Mikrozustände sind abzählbar und genau das hat Penrose für das ganze Universum getan. Wie gesagt: Diese sehr große Zahl von Mikrozuständen ist eine Anzahl von erdachten Mikrozuständen, nicht von realen Mikrozuständen. Sollte man über solche Zahlen überhaupt reden? Ist mit solchen Zahlen eine Vorhersagekraft verbunden? Mit den Zahlen selbst ist keine Vorhersagekraft verbunden, aber mit den Quotienten zweier solcher Zahlen durchaus (Glg. 2). Bevor die Quantenmechanik aufkam, hat sich die statistische Mechanik *nur* mit solchen Quotienten befasst, nicht mit den Anzahlen der Mikrozustände selbst. Die letzteren waren ja nicht definiert. Das ist technisch etwas mühsam, aber möglich.

Für die folgenden Betrachtungen ziehen wir uns aus den Weiten des Universums zurück ins Labor. Das Labor hat natürlich Wände, aber wir hoffen, dass die Wände die folgenden Argumente nicht invalidieren.<sup>8</sup> Wir betrachten einen uniaxialen Magnet, also einen Magneten, welcher nur zwei Magnetisierungen erlaubt ( $\uparrow$  oder  $\downarrow$ ).<sup>9</sup> Wir betrachten in diesem Kristall einen einzelnen Elementar-Magneten (ein ungepaartes Elektron) und wir interessieren uns nur für dessen Spin (lassen also Ort und Impuls außen vor). Dieses System hat nur 2 Mikrozustände nämlich  $\uparrow$  oder  $\downarrow$ . Auch über die Möglichkeit der „kohärenten Überlagerung“ von  $\uparrow$  und  $\downarrow$  gehen wir hinweg.<sup>10</sup> Einfacher geht es nicht und von hier aus fügen wir zwei Komplikationen wieder hinzu. Zunächst legen wir ein Magnetfeld an, mit der Konsequenz, dass  $\uparrow$  eine etwas höhere (magnetische) Energie hat als  $\downarrow$ . Weiterhin betrachten wir drei solcher Elementar-Magnete. Frage an das Publikum: Wie viele Mikrozustände hat dieses Komposit-

---

<sup>7</sup> So ist es grundsätzlich auch, wenn quantenmechanische Messungen ein zufälliges Ergebnis haben. Auch die Schrödinger-Gleichung ist deterministisch. Der Zufall in der Quantenmechanik entsteht, wenn man die Quantenverschränkungen ignoriert.

<sup>8</sup> Im Gegenteil: Die Wände befördern das Chaos. Weil das Verhalten der Wand auf mikroskopischer Ebene nicht unter Kontrolle ist, sind die Wechselwirkungen mit der Wand eine weitere Quelle des Zufalls.

<sup>9</sup> Auch hier vereinfachen wir. Die echten Magneten kann man in verschiedene Richtungen magnetisieren, aber es ist in manchen Richtungen schwerer, als in anderen.

<sup>10</sup> Diesem Problem mag mancher von „Schrödingers Katze“ kennen, die gleichzeitig lebendig und tot ist.

System? Sind es  $2 \times 3 = 6$  Mikrozustände? Oder sind es  $2^3 = 8$  Mikrozustände? Die Antwort beinhaltet einen der fundamentalsten Sachverhalte in den Naturwissenschaften überhaupt: Es sind 8 Mikrozustände nämlich  $\uparrow\uparrow\uparrow$ ,  $\uparrow\uparrow\downarrow$ ,  $\uparrow\downarrow\uparrow$ ,  $\uparrow\downarrow\downarrow$ ,  $\downarrow\uparrow\uparrow$ ,  $\downarrow\uparrow\downarrow$ ,  $\uparrow\downarrow\downarrow$  und  $\downarrow\downarrow\downarrow$ . Nochmals in etwas abstrakterer Form: *Die Anzahl der Mikrozustände beim Zusammenfügen zweier Systeme ist multiplikativ.* Ist die Energie auch multiplikativ? Nein. Die Energie ist additiv. Die Energie ist gegeben als

Glg. 1

$$U = (n_{\uparrow} - n_{\downarrow})\mu H$$

$\mu$  ist der Betrag des magnetischen Moments der Elementarmagnete,  $H$  ist das Magnetfeld. Die Gesamt-Energie ist die Summe aller Teilenergien, nicht das Produkt. Zwischen der Energie und der Anzahl der Mikrozustände liegt ein Unterschied vor, der fundamentaler nicht sein könnte.

Nun... und jetzt ist auch klar, warum die Penrose-Zahl so groß ist. Etwas Großes im Exponenten erzeugt erheblich effizienter ein gigantisches Ergebnis als etwas Großes als Faktor ( $2^{10} = 1024$ ,  $2 \times 10 = 20$ ).<sup>11</sup> Nochmals: Die Penrose-Zahl hat keine Entsprechung in Form von konkret realisierten Mikrozuständen. Wenn man so will, quantifiziert die Penrose-Zahl unser gigantisches Unwissen.

Der Terminus „Mikrozustand“ suggeriert, dass es auch Makrozustände geben könnte. Hinter dem Unterschied zwischen Mikrozuständen und Makrozuständen steht ein „Relevanz-Konzept“. Der Experimentator entscheidet sich, bestimmte Größen für relevant zu halten, andere hingegen nicht. In den günstigen Fällen ist die Unterscheidung scharf in dem Sinn, dass es keine halb-relevanten Parameter gibt. Dies wird am besten anhand von Beispielen illustriert. Ein Makrozustand kann charakterisiert sein durch:

- den Druck eines Gases.  
Irrelevant sind dann die Orte und Impulse der einzelnen Partikel.
- die Gesamt-Magnetisierung eines uniaxialen Magneten.  
Irrelevant sind die magnetischen Momente der vielen Elementarmagnete.
- der Ort und die Geschwindigkeit eines kleinen Tintenpartikels, welches in Wasser schwimmt.  
Irrelevant sind wiederum Orte und Geschwindigkeiten der Moleküle.
- die Färbung einer Flüssigkeit, die vormals schwarzer Kaffee war, sich jedoch im Prozess der Durchmischung mit ein wenig Milch befindet.

Die ersten beiden Beispiele liegen nah an der Mathematik. Man sieht sofort ein, dass die makroskopischen Parameter eng mit Summen aus zufällig verteilten mikroskopischen Parametern verknüpft sind. Die Gesamt-Magnetisierung ist ganz einfach die Summe aller einzelnen magnetischen Momente. Der Gasdruck ist proportional zur Summe der Impulsüberträge an die Wand bei Stößen von Partikeln mit der Wand. Diese Mittelwerte fluktuieren oft nur schwach, weil die mikroskopischen Fluktuationen sich partiell wechselseitig kompensieren. Aber auch die makroskopischen Parameter fluktuieren. Das kennt man von den kleinen Tintenpartikeln, die der thermischen Bewegung (der Brown'schen Bewegung, Beispiel 3) unterliegen. Das vierte Beispiel wurde gewählt um zu betonen, dass die makroskopischen Parameter nicht der Zeitumkehr-Invarianz unterliegen. Die Milch in einer Tasse Kaffee wird sich im Laufe der Zeit gleichmäßig verteilen. Milch und Kaffee werden sich nie

<sup>11</sup> Extrem große Zahlen sind manchmal Konsequenz einer sogenannten „kombinatorischen Explosion“. Es werden dann immer Möglichkeiten abgezählt, die nicht konkret realisiert werden. Ein Beispiel ist die Anzahl der möglichen Verläufe von Schachspielen (in Wikipedia abgeschätzt zu  $10^{43}$ ). Noch ein Beispiel ist die Anzahl der denkbaren chemischen Verbindungen mit bis zu 30 Atomen, wobei nur die fünf wichtigsten Elemente der organischen Chemie zugelassen werden. Diese Anzahl wird mit  $10^{63}$  abgeschätzt.

spontan entmischen. Die Zukunft ist in diesem Beispiel gewiss, die Vergangenheit ist ungewiss. Die Vergangenheit ist ungewiss insofern, als man einer Tasse Milchkaffee nicht ansehen kann, wann die Milch hinzugegeben wurde. Etwas technischer ausgedrückt. Der „Gleichgewichtszustand“ ist wohldefiniert und hat kein Gedächtnis. Hinreichend bewegliche Makrosysteme streben zum Gleichgewicht. Sie entfernen sich – abgesehen von den kleinen Fluktuationen – niemals spontan vom Gleichgewicht. Geschichtsbücher sind nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Eine Aktivierungsbarriere hindert sie daran, spontan zu CO<sub>2</sub> und Asche zu zerfallen. Geschichtsbücher haben deshalb ein Gedächtnis. Die meisten Festkörper sind nicht im thermodynamischen Gleichgewicht und behalten deshalb die Gestalt bei, die irgendjemand ihnen irgendwann gegeben hat.

Nochmals: Die Unterscheidung zwischen Makrozuständen und Mikrozuständen verlangt ein Relevanzkonzept. Es gibt verschiedene Relevanzkonzepte. Das klingt nach einer gewissen Beliebigkeit und eine gewisse Beliebigkeit besteht in der Tat. Die Beliebigkeit hat aber ihre Grenzen, wenn man von den Makroparametern eine „Robustheit“ verlangt. Der Druck eines Gases fluktuiert nur wenig, die Orte und Geschwindigkeiten fluktuieren demgegenüber viel mehr.

Zentral für die Dynamik der Makroparameter ist nun, dass einem jeden Makrozustand viele (gleichwahrscheinliche) Mikrozustände zugeordnet sind. Deshalb ist – wenn das System hinreichend beweglich ist – von zwei Makrozuständen derjenige Zustand der wahrscheinlichere, dem mehr Mikrozustände entsprechen. Etwas formaler ausgedrückt schreibt man:

Glg. 2

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{\Omega_1}{\Omega_2}$$

$p$  ist die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten des betreffenden Makrozustands.  $\Omega$  ist die Anzahl der zugeordneten Mikrozustände. Achtung:  $\Omega$  mag durchaus gigantisch sein in dem Sinn, dass das System niemals die Zeit finden wird, alle diese Mikrozustände auch zu durchlaufen. Der weitaus größte Teil dieser Mikrozustände existiert dann nur in unserem Kopf. Gleichwohl ist die relative Wahrscheinlichkeit zweier Makrozustände gleich dem Quotienten aus den Anzahlen der zugeordneten Mikrozustände. Das System wechselt häufig die Mikrozustände und befindet sich – solange alle Mikrozustände gleich wahrscheinlich sind – häufiger in denjenigen Makrozuständen, denen viele Mikrozustände zugeordnet sind.<sup>12</sup>

Dieses Bild erklärt auch, warum für die Makrozustände die Zeitumkehr-Invarianz nicht gilt. Man sagt auch: Dieses Modell erzeugt einen „Zeitpfeil“, will sagen, einen Unterschied zwischen Vergangenheit und Zukunft. Der Zeitpfeil tritt allerdings nur ein, wenn das System anfangs in einem speziellen Makrozustand ist.<sup>13</sup> Dies könnte der Zustand mit der maximal möglichen Magnetisierung sein

<sup>12</sup> Ein ähnlicher Gedanke liegt den Computer-Simulationen zugrunde. Es könnte in dem Beispiel der vielen Magnete ja sein, dass es eine Wechselwirkung zwischen benachbarten Elementar-Magneten gibt. Dann ist die Frage, wie viele Elementar-Magnete nach bzw. nach unten zeigen (wie groß  $n_{\uparrow}$  und  $n_{\downarrow}$  sind), durchaus diffizil. Manche Leute sagen nun: „Ach... ehe ich mir da den Kopf zerbreche, rechne ich doch die Gesamt-Energien, die sich dabei ergeben können, alle mit dem Computer aus. Die Lösung werden wohl die Zahlen für  $n_{\uparrow}$  und  $n_{\downarrow}$  sein, die zu der niedrigste Energie führen.“ Grundsätzlich ist dies eine sehr zielführende Idee, aber die Gesamt-Energie für strikt alle möglichen Konfiguration auszurechnen, überfordert alle Computer dieser Welt. Die Anzahl dieser Konfiguration ist gigantisch in dem oben besprochenen Sinn. Man kann aber durchaus die Energien von – sagen wir mal – einer Milliarde Konfiguration ausrechnen. Wenn (!) man diese Konfiguration zufällig gewählt hat, darf man hoffen, dass das gewählte Unterensemble repräsentativ für das Gesamt-Ensemble ist und die weitere Diskussion anhand der Simulationsergebnisse für diese „wenigen“ Konfigurationen führen.

<sup>13</sup> Wie Systeme in diese seltsamen Anfangszustände hinein kommen können, besprechen wir in Abschnitt 6.

(alle Spins zeigen nach oben). Es könnte auch der Zustand sein, in dem Milch und Kaffee separat vorliegen. Wenn das so ist, sind die wenigen Mikrozustände, welche diesem speziellen Makrozustand zugeordnet sind, alle einzeln genauso wahrscheinlich wie die anderen Mikrozustände. Aber weil dem speziellen Makrozustand nur wenige Mikrozustände entsprechen, kehrt das System extrem selten zu diesem Zustand zurück. Achtung: Dies ist ein wichtiger Zeitpfeil, aber nicht der einzige Zeitpfeil. Die Zukunft unterscheidet sich von der Vergangenheit aus noch weiteren Gründen.

Der Makrozustand mit den meisten zugeordneten Mikrozuständen heißt „Gleichgewichtszustand“. Man spricht auch vom „thermodynamischen Gleichgewicht“. Wenn ein System im thermodynamischen Gleichgewicht ist, ergibt sich ein bunter Strauß von Konsequenzen. „Im Gleichgewicht“ ist ein starkes Wort. Man kann über Physikalische Chemie kaum sinnvoll reden, ohne einen Begriff des Gleichgewichts zu haben.

#### 4 Die logarithmische Empfindlichkeits-Skala

Wir berichten von einem (etwas idealisierten) Experiment aus der Sinnesphysiologie. Eine Testperson in einem dunklen Raum schaut auf vier Mattscheiben hinter denen Kerzen stehen. Die Anzahlen der Kerzen sollen 1, 2, 4 und 8 betragen. Die Testperson wird gefragt, wie sie die Helligkeitsunterschiede empfindet. Die meisten Menschen empfinden den Unterschied zwischen 4 und 8 Kerzen als in etwa gleich groß wie den Unterschied zwischen einer und zwei Kerzen. Das ist nicht in irgendeiner Weise ein psychologisches Phänomen. Ein ähnliches Ergebnis findet man mit Tieren, wenn man die Feuerraten der betreffenden Neuronen gegen die Helligkeit aufträgt. Es handelt sich um die berühmte logarithmische Empfindlichkeits-Skala. Die logarithmische Empfindlichkeits-Skala ist praktisch günstig, weil sie einen großen dynamischen Bereich nach sich zieht (also eine gute Empfindlichkeit sowohl bei sehr großen als auch bei sehr kleinen Signalen). Auch das Ohr hat eine logarithmische Empfindlichkeits-Skala. Diese hat sich in der Einheit „Dezibel“ niedergeschlagen. Der Erfinder des Telefons, Alexander Graham Bell, war auf diesen Sachverhalt gestoßen und nannte den Faktor 10 nach sich selbst (fast) „1 Bel“. Ein Bel besteht aus 10 Dezibel (dB). Ein dB-Skala (für was auch immer) braucht einen Nullpunkt. 0 dBA („A“ für „akustisch“) entsprechen (willkürlich) einer Schallleistung von  $10^{-12}$  Watt. Dies ist in etwa die Hörschwelle. (Insofern ist die Definition nicht völlig willkürlich.) Die Schmerzgrenze liegt bei 140 dBA. Damit beträgt der dynamische Bereich unserer Ohren 14 Dekaden.

Ein weiteres Beispiel für eine logarithmische Skala sind die Tasten auf dem Klavier. Auf dem Klavier entspricht die Oktave (hier geteilt in 12 Halbtöne) einem Faktor 2 in der Frequenz. In diesem Fall *ist* unser logarithmisches Empfinden für die Tonhöhe eine Intelligenzleistung. Sie ist nicht direkt in der Sinnesphysiologie verankert.

Dass die logarithmische Empfindlichkeits-Skala in der Physik wurzelt, erkennt man daran, dass auch die pH-Sonde eine solche Empfindlichkeitskurve hat. Zur Erinnerung: Es gilt  $\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+]$  mit  $[\text{H}^+]$  der Wasserstoffionen-Konzentration in Einheiten von Mol/L. Die pH-Sonde ist ein Sensor, welcher eine Spannung  $E$  ausgibt, gegeben als  $E = E_0 - 59 \text{ mV} \times \text{pH}$ .<sup>14</sup> Die Spannung ändert sich also um 59 mV pro pH Schritt, will sagen um 59 mV pro Dekade in der Konzentration von  $\text{H}^+$ . Die Änderung ist proportional zum Logarithmus der Konzentration.

Gibt es einen Zusammenhang zwischen der pH-Sonde und der Sinnesphysiologie? Dieser Zusammenhang wird durch das Membran-Potential in der Nervenleitung hergestellt. Für diese Analogie

---

<sup>14</sup>  $E_0$  ist ein Offset, der hier nicht zu interessieren braucht. Auch der Vorfaktor von 59 mV wird hier nicht begründet. Der Fokus liegt hier auf der Abhängigkeit von  $\log_{10}([\text{H}^+])$  statt von  $[\text{H}^+]$ .

besprechen wir zunächst einen speziellen pH-Sensor, nämlich einen ISFET-pH-Sensor.<sup>15</sup> Die Bedeutung der Abkürzung ISFET lassen wir aus. Dieser Sensor exponiert gegenüber der Lösung eine Oberfläche, an welche  $H^+$ -Ionen adsorbieren. Je mehr  $H^+$ -Ionen adsorbieren, desto positiver ist das Potential dieser Oberfläche. Eine elektronische Schaltung liest dieses Potential aus. In der Sinnesphysiologie wird diese Oberfläche durch eine Nervenmembran ersetzt. Die primären sensorischen Neuronen erzeugen Botenstoffe, deren Konzentration in etwa proportional zur Stärke des primären Signals ist (Licht, Schall, Geruch, ...). Aus ähnlichen Gründen wie beim pH-Sensor ist dann das Membranpotential proportional zum Logarithmus der Konzentration der Botenstoffe. Dieses Membranpotential wird weiter verarbeitet. Natürlich ist diese Darstellung vereinfachend, aber sie macht eine Analogie zwischen der Sinnesphysiologie und der pH-Sonde plausibel. Alle potentiometrischen Sensoren haben – aus den Gründen die gleich besprochen werden – eine logarithmische Empfindlichkeits-Skala.

Betrachte einen Quadrat-Millimeter der Elektroden-Oberfläche und einen Kubikmillimeter des Elektrolyt-Volumens. Die Anzahl der Mikrozustände im Elektrolyt-Volumen  $\Omega_{\text{liq}}$  wird in etwa proportional zu der Anzahl der freien  $H^+$  Ionen sein.<sup>16</sup> Das Volumen wünscht sich also möglichst viele desorbierte Ionen. Je mehr freie Ionen es gibt, desto wahrscheinlicher ist der betreffende Makrozustand des Volumens. Wenn nun aber sehr viele  $H^+$  Ionen desorbieren, wird die Oberfläche immer negativer. Es akkumuliert sich dort eine elektrische Energie. Die Oberfläche borgt sich diese Energie aus der Wärmeenergie der Umgebung. Dabei kühlt die Umgebung ein klein wenig ab, mit der Konsequenz, dass die Anzahl der Mikrozustände, die in der thermischen Bewegung enthalten war, sinkt. Ultimativ strebt das Gesamt-System (Elektrode und Elektrolyt) nach einer maximalen Anzahl der Mikrozustände. Vermittler in diesem Streit zwischen Elektrode und Elektrolyt ist aber die Energie  $U$ , letztere eng verknüpft mit dem Potential  $E$ . Das Potential wird ausgelesen. (Achtung: So wie hier definiert ist  $E$  proportional zu  $-U$ .)

Bisher betrachteten wir einen Quadratmillimeter der Elektrode und einen Kubikmillimeter des Elektrolyten. Jetzt betrachten wir zwei identische Paare dieser Art. Die Relation zwischen  $U$  und  $\Omega_{\text{liq}}$  wird für beide gleich sein. Jetzt fügen wir beide Paare zusammen. Die Fläche und das Volumen sind dann beide doppelt so groß wie vormals. Wir verlangen, dass der Kompromiss zwischen  $U$  und  $\Omega$  im Kern unverändert bleibt. Jedoch: Beim Zusammenfügen verändert sich die Energie  $U$  gemäß  $U_{\text{tot}} = 2U$ , die Größe  $\Omega$  verändert sich jedoch gemäß  $\Omega_{\text{tot}} = \Omega^2$ , denn  $\Omega$  ist unter Zusammenfügung von Systemen multiplikativ. Wenn  $U$  proportional zu  $\Omega$  wäre, hätten wir ein Problem (ein Paradoxon).

*Die Lösung dieses Problems kann nur darin liegen, dass  $U$  proportional zu  $\ln(\Omega)$  ist.* Es gilt nämlich  $\ln(\Omega^2) = 2 \ln(\Omega)$ . Der Logarithmus macht den Exponenten zu einem Vorfaktor. Dies ist der zentrale Schritt. Und nun ... erinnern wir uns, dass die Energie proportional zur Spannung ist und dass weiterhin  $\Omega$  proportional zur Konzentration ist. Es folgt die logarithmische Empfindlichkeits-Skala. Die Kette ist „ $-E \propto U \propto \ln(\Omega) \propto \ln(c)$ “.

Die Bedeutung dieser Überlegungen geht über logarithmische Empfindlichkeits-Skala unserer Ohren weit hinaus. Wann immer ein System einen Kompromiss zwischen der Energie  $U$  einerseits

---

<sup>15</sup> Für den etwas üblicheren Aufbau mit einer Glasmembran gelten dieselben Argumente, aber die Sachverhalte liegen konkret etwas komplizierter.

<sup>16</sup> Hier wird hohe Verdünnung vorausgesetzt.

und der Anzahl der Mikrozustände  $\Omega$  andererseits arrangiert, wird die Änderung der Energie proportional zur Änderung von  $\ln(\Omega)$  sein, nicht zu zur Änderung von  $\Omega$ . Der Logarithmus von  $\Omega$  hat deshalb einen Namen bekommen, nämlich „Entropie“,  $S$ . Man definiert die Entropie als

$$S = k_B \ln(\Omega)$$

Glg. 3

$k_B$  ist eine Konstante, über die wir gleich noch reden. Entropie wird oft als ein Maß für Unordnung und (behebbares) Unwissen bezeichnet. Negentropie ist dann ein Maß für Ordnung und Information. Wenn die Entropie klein ist, entsprechen dem Makrozustand wenige Mikrozustände und entsprechend detailliert ist unsere Kenntnis des Systems.

Wenn eine kleine Änderung der Energie (sei sie „ $dU$ “ genannt) stets proportional zu einer kleinen Änderung der Entropie ist (sei die letztere „ $dS$ “ genannt), stellt sich die Frage nach dem Proportionalitätsfaktor. Dieser Proportionalitätsfaktor führt den Namen Temperatur. Es gilt per Definition

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dU}$$

Glg. 4

Die Konstante  $k_B$  in Glg. 3 wird benötigt, damit die Temperatur die Einheit Kelvin erhält.  $k_B$  (die „Boltzmann-Konstante“) hat den Wert  $1.38 \times 10^{-23}$  J/K.

Glg. 4 ist auch bekannt in der Form

$$dU = \delta Q = TdS$$

Glg. 5

$\delta Q$  ist hier eine kleine Änderung der Wärmemenge. Wenn man einen Körper aufwärmt, steigt dessen Entropie. Diese letztere Aussage wird bisweilen unabhängig von der Statistik der Mikrozustände getroffen. Für Clausius war die Entropie eine Größe aus der Wärmelehre. Der Zusammenhang mit der Statistik war ihm nicht bekannt. Diesen Zusammenhang hat Boltzmann erkannt.<sup>17</sup>

In der potentiometrischen Sensorik ist die Konzentration vorgegeben und das Potential der Elektrode richtet sich nach der Konzentration. Wenn man das Potential vorgeben würde, würde sich grundsätzlich im Gleichgewicht die Konzentration nach dem elektrischen Potential der Wand richten. In der Elektrochemie stellt sich dieses Gleichgewicht sehr langsam ein.<sup>18</sup> Es gibt aber durchaus Situationen, in denen sich die Konzentrationen nach der Energie richten statt umgekehrt.<sup>19</sup> Ein Beispiel ist die Atmosphäre. Die Energie ist hier die Energie der Moleküle im Gravitationsfeld, gegeben als  $mgh$  mit  $m$  der Masse,  $g = 9.81$  m/s<sup>2</sup> der Erdbeschleunigungskonstante und  $h$  der Höhe. Es gilt  $mgh/(k_B T) = -\ln(c/c_0)$ .  $c_0$  ist die Konzentration bei  $h = 0$ . Diese letztere Gleichung ist korrekt, aber ein wenig irreführend, weil  $h$  in dieser Gleichung als die abhängige Variable erscheint. Die abhängige Variable ist aber  $c$ . Wir stellen um zu

<sup>17</sup> Glg. 3 findet sich auf Boltzmanns Grabstein und hat damals die Herzen etwa so sehr bewegt wie später Einsteins  $E = mc^2$ . Die Formel stellt einen Zusammenhang zwischen Wärme und Wahrscheinlichkeit her. Auf dem Grabstein findet sich die Gleichung in der Form  $S = k \log W$ . Der Buchstabe „ $W$ “ weist (im Deutschen) auf den Zusammenhang mit der Wahrscheinlichkeit hin. Heute wird die Anzahl der Mikrozustände meist  $\Omega$  genannt.

<sup>18</sup> In der Bodenhydrologie richten sich bisweilen die relativen Anteile von reduzierten und oxidierten Spezies im Wasser nach einem Redox-Potential, welches im Wesentlichen von den Feststoffen vorgegeben wird.

<sup>19</sup> So etwas kann auch in der Elektrochemie vorkommen. Bei potentiometrischen Sensoren ist es aber umgekehrt.

$$c(h) = c_0 \exp\left(-\frac{mgh}{k_B T}\right)$$

Dies ist „barometrische Höhenverteilung“. In Clausthal ist die Luft ein wenig dünner als in Braunschweig, weil die Energie der Moleküle im Gravitationsfeld in Clausthal etwas höher ist. Die Gleichung oben ist ein Spezialfall der – weit verbreiteten – Boltzmann-Verteilung.

## 5 Kreisprozesse, Wärmekraft-Maschinen, Wärmepumpen und das Erzeugen von Information

Im letzten Kapitel haben wir die Konsequenz des Gleichgewichts für eine statische Situation besprochen. Im Folgenden verändern wir langsam die Randbedingungen einer Gleichgewichts-Situation in der Weise, dass der Makrozustand einen Kreisprozess durchläuft. Dabei geht unter Umständen Arbeit verloren.

Zunächst zum Begriff der Arbeit  $W$ : Arbeit ist Kraft mal Weg,  $W = F \cdot \Delta x$ . Wenn wir ein Gas-Volumen mit einem Stempel komprimieren, ist die Kraft gleich dem Druck mal der Fläche,  $p \cdot A$ . Der Weg ist die Volumenänderung geteilt durch die Fläche  $\Delta V/A$ . Dann gilt  $W = p \cdot \Delta V$ .

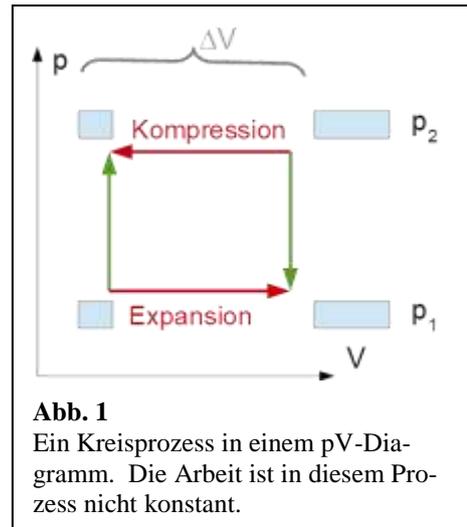
Als Vorbemerkung besprechen wir ein anderes Experiment, bei dem ebenfalls Arbeit verloren geht. Wir lenken ein Pendel aus und lassen dann los. Aus der potentiellen Energie wird ein wenig später eine kinetische Energie. Danach wird die kinetische Energie erneut zu potentieller Energie und so geht es eine Weile hin und her. Schließlich kommt das Pendel zur Ruhe und die Arbeit, welche wir zu Beginn geleistet haben, ist zu Wärme geworden. Wir erhalten sie nicht zurück.

Eine weitere Vorbemerkung betrifft die Druck-Volumen-Relation. Diese wird durch das ideale Gasgesetz gegeben. Das ideale Gasgesetz ( $pV = nRT$ ) ist eine Konsequenz der Gleichgewichtsbedingung ( $\Omega = \Omega_{\max}$ ,  $S = S_{\max}$ ). Von den drei Zustandsgröße des Gases ( $p$ ,  $V$ ,  $T$ ) sind nur zwei unabhängig. Die dritte Zustandsgröße ist dann durch die „Zustandsgleichung“ (in diesem Fall durch das ideale Gasgesetz) festgelegt.

Bei dem Abb. 1 dargestellten Kreisprozess komprimieren wir ein Gas bei hohem Druck, kühlen dann ab (so dass der Druck sinkt), expandieren bei geringem Druck, und wärmen wieder auf. Weil Druck während der Kompression größer als während der Expansion geht in diesem Prozess Arbeit verloren. Die Dinge liegen aber anders als bei dem Pendel, welches langsam ausschwingt. Ein Verlust von Arbeit ist auch für quasistatische Prozesse (Prozesse, die sich nicht weit vom Gleichgewicht entfernen) möglich, weil der Druck von der Temperatur abhängt. Für den Prozess aus Abb. 1 muss mit einer elektronischen Regelung stets die Temperatur so nachgeregelt werden, dass die Druck-Volumen-Relation den Vorgaben entspricht. Dabei wird die Probe geheizt bzw. gekühlt und die betreffenden Wärmemengen müssen bei der Energiebilanz berücksichtigt werden.

Weil der Druck bei der Kompression höher ist als bei Expansion geht im Kreisprozess in der Summe Arbeit verloren. Man könnte versucht sein, diesen Verlust der Arbeit genauso zu interpretieren wie den Verlust der Arbeit im Pendel-Versuch. Dass das ein Missverständnis wäre, sieht man daran, dass man diese Arbeit ganz einfach zurückgewinnen kann, indem man den Kreisprozess rückwärts durchläuft. Der Kreisprozess ist reversibel, das Ausschwingen des Pendels ist es nicht.

Glg. 6



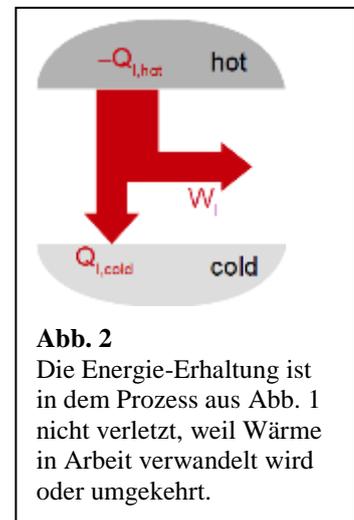
Wer gerne viel Arbeit gewinnen will, der durchläuft diesen Prozess vielfach rückwärts. Ein Gas leistet immer wieder und immer weiter Arbeit für uns. Wie dann das sein? Verletzt dies nicht die Energieerhaltung? An dieser Stelle kommt die Wärmebilanz ins Spiel. Während des Kreisprozesses aus Abb. 1 wird Wärme aus einem heißen Reservoir entnommen und an ein kaltes Reservoir wieder abgegeben. Dabei wird aber nur ein Teil der aufgenommenen Wärme wieder abgegeben. Der andere Teil wird zu Arbeit gewandelt (Abb. 2). Die Apparatur, die der Abb. 1 zugrunde liegt, ist im Kern eine Wärmekraftmaschine.

Wenn man den Kreisprozess vorwärts durchläuft, wird Arbeit verbraucht. Die Arbeit wird aber nicht irreversibel in Wärme gewandelt. Diese Arbeit wird benutzt um Wärme von einem kälteren Reservoir in ein wärmeres Reservoir zu pumpen. So funktionieren Wärmepumpen und Kühlschränke. Man kann also unter Einsatz von Arbeit lokal die Entropie senken. Die Entropie zu senken kann heißen, ein Medium zu kühlen. Dann ist der Abbau an Entropie ein Abbau an Wärme. Der Abbau an Entropie muss aber nicht zwingend mit einer sinkenden Wärmemenge verknüpft sein. Es sinkt immer die Anzahl der Mikrozustände. Dies kann durch Abkühlung bewerkstelligt werden, aber die Ordnung kann auch in anderer Weise steigen. Es können z.B. aus vielen kleinen Molekülen wenige große Moleküle werden. Diese geschieht, wenn DNA kopiert wird. Weiter oben war Entropie als behebbares Unwissen bezeichnet worden. Sinkende Entropie (steigende „Negentropie“) quantifiziert dann einen steigenden Informationsgehalt.<sup>20</sup> Um Negentropie zu generieren, muss Arbeit investiert werden. Francis Bacon sagt: „Wissen ist Macht“. Daran angelehnt formulieren wir „Wissen verlangt Arbeit“.

## 6 Wie können unwahrscheinliche Ausgangszustände entstehen?

In Abschnitt 3 wurde berichtet, dass das Streben zum Gleichgewicht einen Zeitpfeil erzeugt, *wenn* das System am Anfang in einem speziellen Makrozustand weitab des Gleichgewichts war. Die Frage ist nun: Wie ist das System dahin gekommen? Die einfache – und nicht völlig falsche – Antwort ist, dass das Universum ganz am Anfang ein winziger Punkt war. Das darf man schon als einen speziellen Zustand bezeichnen. Seitdem entfernt es sich von diesem Zustand. Auf den zweiten Blick ist das Argument nicht ganz so überzeugend. Die Expansion des Universums spielt eine Rolle, die über diesen „winzigen Punkt ganz am Anfang“ noch hinaus geht.

Wir gehen zunächst zurück zu Rudolf Claudius und berichten von dessen Vorstellung über das Ende dieses Universums. Claudius erwartete den „Wärmetod“. Am Ende – so Claudius – werde das Universum aus einem gleichmäßig warmen Gas bestehen. Von diesem Zustand werde es sich nie mehr entfernen, denn dieser Zustand sei das ultimative und globale thermodynamische Gleichgewicht. Das Problem bei dieser Erklärung: In einem solchen Zustand war das Universum 300 000 Jahre nach seiner Entstehung. Damals war das Universum noch so heiß, dass die Atome ionisiert waren und ein als Plasma vorlagen. Das Plasma hatte eine weitgehend homogene Dichte und war überall gleich warm, nämlich 3000 K warm.<sup>21</sup> Das Glühen sehen wir heute noch in Form des kosmischen Mikrowellenhintergrunds. Wegen der Expansion des Universums erscheint die Wärmestrahlung des Plasmas



**Abb. 2**  
Die Energie-Erhaltung ist in dem Prozess aus Abb. 1 nicht verletzt, weil Wärme in Arbeit verwandelt wird oder umgekehrt.

<sup>20</sup> Der Zusammenhang zwischen Negentropie und Information, auf den hier kurz angespielt wird, ist mit dem Terminus „Shannon-Entropie“ verbunden. Die Shannon-Entropie ist eine Entropie von Zeichenketten (statt Spins).

<sup>21</sup> Sehr kleine Abweichungen von dieser Homogenität beschäftigen die Fachwelt intensiv.

rotverschoben um einen Faktor von etwa 1000. Aus einer Strahlungstemperatur von 3000 K wird dabei eine Strahlungstemperatur von 3 K. Der Nachthimmel ist „kalt“, nämlich in etwa  $-269^\circ\text{C}$  kalt.

Zurück zu der Frage, warum sich auf der Erde spontan Strukturen bilden. Mit der Expansion des Universums ist eine Abkühlung verbunden. Dabei sinkt die Gesamt-Entropie nicht, denn der Raum wird größer.<sup>22</sup> Wenn Materie abkühlt, kommt es oft zu einer spontanen Entstehung von Ordnung. Die Materie kann z.B. kristallisieren.

Der Prozess, der auf der Erde Leben erzeugt hat, ist aber durch eine einfach globale Abkühlung unzureichend beschrieben. Immerhin ist die Sonne sehr heiß. Auf dem Weg von dem gleichmäßig warmen Plasma (300 000 Jahre nach dem Urknall) zum heutigen Universum spielte die „Jeans-Instabilität“ ihre Wirkung aus. Gravitativ gebundene Wolken (Gas-Wolken, Staubwolken) heizen sich bei der Kontraktion auf. In diesen Wolken sind stets einige Partikel etwas heißer (bewegen sich schneller) als der Durchschnitt. Diese Partikel „dampfen ab“, und weil das Universum expandiert, kehren sie nie wieder zurück. In der kondensierten Materie führt die Verdampfung stets zu einer Abkühlung des zurückbleibenden Mediums („Verdampfungskühlung“). Hier ist es jedoch anders. Die zurückbleibenden Partikel rücken zusammen. Dabei wird ihre potentielle Energie stärker negativ. Aus dieser gewonnenen Energie wird zur Hälfte eine kinetische Energie. Das letztere ist der Inhalt des Virialsatzes.<sup>23</sup> Bei der Kontraktion *steigt* eine mittlere kinetische Energie und in der Folge steigt die Temperatur. Irgendwann bilden sich Sterne.<sup>24</sup>

Der Weg zur Ordnung in der belebten Welt ist also ein Dreischritt:

- Die Jeans-Instabilität erzeugt heiße Sterne.
- Die Sonne und der Nachthimmel wirken als ein heißes und ein kaltes Reservoir, welche gemeinsam auf der Erde eine große Wärmekraftmaschine treiben.<sup>25</sup> Wind, Wellen, und die Plattentektonik sind Ergebnisse dieses Prozesses. Sie konstituieren eine großskalige Arbeit. Das hat mit dem Leben zunächst nicht viel zu tun. Wind gibt es auf dem Mars auch.
- Diese Arbeit nutzt die Biosphäre, um lokal Negentropie zu schaffen. Grundsätzlich passiert auch dies auf dem Mars. Die Flusstäler sind Strukturen, wie das fließende Wasser dort zurückgelassen hat. Die Biosphäre ist in dieser Hinsicht um ein Vielfaches effizienter als die Prozesse auf dem Mars. Die chemischen Prozesse, mit denen Lebewesen geordnete Strukturen erzeugen, gibt es in dieser Form auf dem Mars nicht.

Eine Schlussbemerkung: Die Biosphäre ist nicht nur hochgeordnet, sie ist auch ein „komplexes System“. Komplexe Systeme sind zur Fortentwicklung befähigt. Kristalle sind das nicht, obwohl sie hochgeordnet sind. Die Komplexität ist eng mit dem Sachverhalt verbunden, dass die Biosphäre stets im Fluss ist, sich also durchaus nicht in der Nähe des thermodynamischen Gleichgewichts befindet.

---

<sup>22</sup> Wenn der Raum nicht simultan zur Abkühlung größer würde, würde bei einer Abkühlung die Entropie sinken und das stände gemäß den Argumenten aus Abschnitt 3 im Widerspruch zu den Gesetzen der Thermodynamik. Die Expansion des Universums begründet einen Zeitpfeil, welcher unabhängig vom Streben zum Gleichgewicht ist.

<sup>23</sup> In mathematischer Form besagt der Virialsatz  $\langle E_{\text{kin}} \rangle = -1/2 \langle E_{\text{pot}} \rangle$ . Gewinkelte Klammern stehen für Mittelwerte. Achtung: Diese Form der Virialsatzes gilt nur, wenn die Wechselwirkungspotentiale proportional zu  $1/r$  sind ( $r$  der Abstand). Dem Virialsatz unterliegen auch die Planeten. Merkur hat von allen Planeten die geringste potentielle Energie und bewegt sich am schnellsten. Seine zeitgemittelte kinetische Energie ist gerade halb so groß wie seine zeitgemittelte potentielle Energie im Schwerefeld der Sonne.

<sup>24</sup> In den Sternen spielt die Gravitation nicht mehr die alles überragende Rolle. Sterne unterliegen nicht dem Virialsatz.

<sup>25</sup> Die Photosynthese ist nicht zwingend an eine Wärmekraftmaschine gekoppelt. Sie *ist* zwingend an eine Zunahme der globalen Entropie gekoppelt. Die Zunahme der Entropie kann auch darin bestehen, dass aus einem Photon von der Sonne etwa 20 Photonen in der Wärmestrahlung werden, welche die Erde nachts an den Weltraum abgibt.

## 7 Merke

- Die extrem großen Zahlen in der Physikalischen Chemie sind oft Anzahlen von Möglichkeiten im Kopf, die in der Natur aber nicht alle realisiert sind. Wichtig für das Experiment sind immer Quotienten von solchen großen Zahlen.
- Das thermodynamische Gleichgewicht ist derjenige Makrozustand, dem die meisten Mikrozustände zugeordnet sind.
- Makrozustände unterliegen kleinen Fluktuationen. Weiterhin streben sie zum Gleichgewicht. Dabei verletzen sie die Zeit-Umkehr-Invarianz.
- Eine große Klasse von Sensoren und konkret auch die Sinnesorgane des Menschen haben eine logarithmische Empfindlichkeits-Skala. Das ist günstig für einen großen dynamischen Bereich.
- Die logarithmische Empfindlichkeit stellt sich ein, wenn ein Energie-Term ( $U$ , additiv unter Zusammenfügung zweier Systeme) in Konkurrenz mit einer Anzahl von Mikrozuständen steht ( $\Omega_{\text{liq}}$ , multiplikativ unter Zusammenfügung von Systemen). Dann muss immer die Energie logarithmisch von  $\Omega$  abhängen, denn nur  $\ln(\Omega)$  ist additiv unter Zusammenfügung. Der  $\ln(\Omega)$  ist im Wesentlichen die Entropie ( $S = k_B \ln(\Omega)$ ). Diese logarithmische Abhängigkeit gehört zu den Konsequenzen des thermodynamischen Gleichgewichts.
- Umgekehrt hängen oft die Konzentrationen oder die relativen Wahrscheinlichkeiten exponentiell von der Energie ab. Dies ist die Boltzmann-Verteilung (bekannt aus der Abhängigkeit des Luftdrucks von der Höhe über Normal-Null).
- In Kreisprozessen nahe am Gleichgewicht kann man aus einem Wärmestrom Arbeit gewinnen. Dies tut die Wärmekraftmaschine.
- Umgekehrt kann man mit Arbeit ein Wärmestrom von kalt nach warm erzeugen. So sinkt im kalten Reservoir die Unordnung. Es steigt dann die Ordnung. Etwas pointiert formuliert: Wissen verlangt Arbeit.
- Der Urknall war ein ganz spezieller Zustand und begründet einen Zeitpfeil. Ein weiterer wichtiger Zeitpfeil begründet sich in der Expansion des Universums kombiniert mit dem Umstand, dass gravitativ gebundene Wolken sich spontan aufheizen (einen kalten Nachthimmel vorausgesetzt).
- Man kann die Biosphäre als eine große Wärmekraftmaschine auffassen, getrieben von der Sonne und dem kalten Nachthimmel. Die so erzeugte Arbeit (z.B. der Wind) kann genutzt werden, um lokal Ordnung zu schaffen (z.B. auch, um DNA zu verdoppeln).