Zeitschrift für Physik 191, 81—90 (1966)

Zur statistischen Theorie der Entropieproduktion in nicht abgeschlossenen Systemen

F. SCHLÖGL

Institut für Theoretische Physik der Technischen Hochschule Aachen

Eingegangen am 29. November 1965

On the basis of a statistical theory it is shown that the internally produced entropy is positive definite in a system which is in interaction with another system when the system goes over from an arbitrary statistical state to thermal equilibrium. Thereafter the most general type of change of statistical states is analyzed which are possible for a system in thermal contact with its surroundings. Thermal contact corresponds to a special type of correlation between the system and its surroundings. It leads to the result that the internally produced entropy increases monotonically with time.

Einleitung

Das Prinzip, nach welchem die Entropieproduktion im Innern eines nicht abgeschlossenen Systems positiv definit sein muß, stellt eine wesentliche Grundlage der makroskopischen Thermodynamik irreversibler Prozesse dar. Für energetisch abgeschlossene Systeme findet das Prinzip seine statistische Begründung in einer Verallgemeinerung des Boltzmannschen H-Theorems. Jedoch bedarf es für nicht abgeschlossene Systeme einer eigenen Begründung. Im Rahmen der makroskopischen Theorie läßt es sich für genügend kleine Abweichungen von thermischen Zuständen zwar noch auf das Prinzip für abgeschlossene Systeme zurückführen. Für beliebig große Abweichungen stellt es aber ein selbständiges Postulat dar[1]. In einer statistischen Theorie ist in beiden Fällen nötig, den Begriff des thermischen Kontaktes zwischen Systemen klarzustellen.

Im folgenden wird gezeigt, daß die Entropie positiv definit ist, die insgesamt im Innern des Systems produziert wird, wenn das System von irgendeinem Zustand in einen thermischen Gleichgewichtszustand mit seiner Umgebung übergeht.

Dann wird der Typ der Korrelationen zwischen dem System und seiner Umgebung, der für den thermischen Kontakt charakteristisch ist, diskutiert. Bei dieser Art von Korrelationen wächst die im Innern des Systems produzierte Entropie monoton mit der Zeit an.

Die gewonnenen Aussagen gelten auch dann, wenn die statistischen Zustände des Systems anfangs stark vom thermischen Gleichgewicht

[1] Vgl. z. B. GROOT, S. R. DE: Thermodynamics of irreversible processes. Amsterdam: North-Holland Publ. Co. 1951. — MEIXNER, J., u. H. G. REIK: In: Handbuch der Physik, Bd. III/2. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1959.

abweichen. Es ist dabei auch nicht notwendig, daß sie durch thermische Zustandsgrößen beschreibbar sind.

1. Zwei Systeme in Wechselwirkung

Als Gemengezustand p eines physikalischen Systems Σ, das N verschiedene Mikrozustände Z_i annehmen kann, bezeichnen wir die Kenntnis der Wahrscheinlichkeiten p_i, daß die verschiedenen Mikrozustände Z_i angenommen werden ($i=1, 2, \ldots, N$). Der Kenntnisstand läßt sich durch eine dem Gemenge zugeordnete Größe, die Information

$$I=\sum_i p_i \ln p_i = -\frac{1}{k} S \tag{1.1}$$

messen. S heißt die Entropie des Zustandes (k ist die Boltzmann-Konstante).

Es sei nun das System Σ mit einem anderen System Σ' in Wechselwirkung, das wir im folgenden auch die „Umgebung" von Σ nennen wollen. Beide Systeme sollen zusammen ein abgeschlossenes System bilden; d.h. sie sollen mit keinem weiteren System in Wechselwirkung stehen. Die Mikrozustände Z'_α des Systems Σ' sollen im Gegensatz zu denen des Systems Σ mit griechischen Indizes durchnumeriert werden. Ein Gemengezustand des Gesamtsystems wird durch die Wahrscheinlichkeiten $p_{i\alpha}$ beschrieben, Σ im Zustand Z_i und gleichzeitig Σ' im Zustand Z'_α zu finden. Im folgenden soll die Energie des Gesamtsystems einen festen Wert besitzen und das gleiche soll eventuell auch noch für weitere Bewegungskonstante der Fall sein. Dadurch wird die Zahl der zugelassenen Indexpaare (i, α) eingeschränkt. Die Information des Gesamtsystems in so einem Gemengezustand ist

$$\tilde{I}=\sum_{i\alpha} p_{i\alpha} \ln p_{i\alpha}. \tag{1.2}$$

Sie wird minimal, d.h. die Entropie maximal für die Gleichverteilung über den zulässigen Mikrozuständen:

$$p^0_{i\alpha}=\text{const.} \tag{1.3}$$

Sie beschreibt das thermische Gleichgewicht zwischen Σ und Σ', Es gilt dafür

$$\left.\begin{aligned} \tilde{I}-\tilde{I}^0 &= \sum_{i\alpha} p_{i\alpha} \ln p_{i\alpha} - \sum_{i\alpha} p^0_{i\alpha} \ln p^0_{i\alpha} \\ &= \sum_{i\alpha} p_{i\alpha} \ln \frac{p_{i\alpha}}{p^0_{i\alpha}} \geqq 0. \end{aligned}\right\} \tag{1.4}$$

Die Simultanwahrscheinlichkeit $p_{i\alpha}$ läßt sich nach

$$p_{i\alpha}=p_i\, p(i|\alpha) \tag{1.5}$$

faktorisieren in die Wahrscheinlichkeit p_i, daß das System Σ überhaupt im Zustand Z_i ist, und die bedingte Wahrscheinlichkeit $p(i|\alpha)$, daß Σ' im Zustand Z'_α ist, wenn Σ schon in Z_i ist. Die bedingten Wahrscheinlichkeiten $p(i|\alpha)$ beschreiben die Korrelationen zwischen den Systemen Σ und Σ'. Wenn über alle zugelassenen α bei festem i summiert wird, gilt

$$\sum_\alpha p(i|\alpha)=1. \tag{1.6}$$

Nach (1.4) wird

$$\tilde{I}-\tilde{I}^0=\sum_i p_i \ln \frac{p_i}{p_i^0}+\sum_{i\alpha} p_i\, p(i|\alpha) \ln \frac{p(i|\alpha)}{p^0(i|\alpha)}. \tag{1.7}$$

Dieser Ausdruck stellt den Informationsverlust über das Gesamtsystem dar, wenn es vom Zustand p in den Zustand p^0 übergeht. Die Korrelationen zwischen den Systemen Σ und Σ' treten nur in der zweiten Summe der rechten Seite in (1.7) auf und enthalten einen Informationsaustausch zwischen den Systemen. Der Anteil

$$K=\sum_i p_i \ln \frac{p_i}{p_i^0} \tag{1.8}$$

des Informationsverlustes bezieht sich auf das System Σ allein, unabhängig vom Informationsaustausch. Da dem Informationsverlust ein Entropiegewinn

$$\tilde{S}^0-\tilde{S}=k(\tilde{I}-\tilde{I}^0) \tag{1.9}$$

entspricht, kann man in einem erweiterten Sinn $k\,K$ die „im Innern" des Systems produzierte Entropie nennen.

Zur Einführung dieser Bezeichnung sei folgendes gesagt. In der makroskopischen Thermodynamik wird die Entropie eines Gesamtsystems additiv aus den Teilsystemen gebildet, aus dem sich das Gesamtsystem zusammensetzt. Das gilt jedoch nicht für den hier besprochenen statistischen Entropiebegriff, wenn die Teilsysteme miteinander in Korrelation stehen. In der thermodynamischen Näherung werden diese Korrelationen immer als so klein betrachtet, daß sie zwar noch eine Entropieübertragung zwischen den Systemen ermöglichen, die dann entsprechend langsam, d.h. quasistatisch verläuft, daß jedoch die Entropie wie bei unkorrelierten Systemen praktisch noch additiv bleibt. Dann kann man die Entropie eindeutig aufteilen in eine zwischen den Systemen ausgetauschte und eine in den Systemen produzierte. $k\,K$ ist der Anteil der Entropie des Systems Σ, der im System Σ selbst produziert wird. Diese Bezeichnung soll dann auch auf allgemeine Systeme und Zustände übertragen werden, für welche die thermodynamische Näherung nicht mehr zulässig ist.

Die so erklärte Entropieproduktion $k\,K$ im Innern des Systems Σ ist immer positiv definit. Das soll im folgenden Abschnitt gezeigt werden.

Genauso ergibt sich, daß die zweite Summe auf der rechten Seite von (1.7) positiv definit ist. Das bedeutet, daß der Anteil des Entropiezuwachses, der durch Produktion in der Umgebung und durch Korrelation mit der Umgebung verursacht wird, positiv definit ist. $k\,K$ ist also nie größer als der gesamte Entropiezuwachs, was sich mit der Interpretation als Produktion im Innern von Σ deckt.

2. Die Größe K als ein Maß für Gemengezustände

Wenn p und p^0 völlig beliebige Gemengezustände des gleichen Systems Σ sind, ist

$$K = \sum_i p_i \ln \frac{p_i}{p_i^0} \tag{2.1}$$

immer positiv definit. Das folgt aus der Ungleichung

$$\ln x \geqq 1 - \frac{1}{x}, \tag{2.2}$$

die für alle positiven x gilt und nur zur Gleichung wird, wenn x gleich eins ist. K ist ein Maß der Verteilung p bezogen auf p^0, das die Abweichung von p zu p^0 angibt. Es verschwindet nur, wenn p und p^0 gleich sind.

Damit ist insbesondere auch bewiesen, daß die im vorhergehenden Abschnitt besprochene Entropieproduktion im Innern des Systems Σ beim Ausgleich auf das thermische Gleichgewicht immer positiv definit ist. Das gleiche ergibt sich aber für die zweite Summe auf der rechten Seite von (1.7) und zwar schon für jeden Summanden zu festem i.

Für das folgende wird aber noch eine Monotonie-Eigenschaft von K bei bestimmten Änderungen der Verteilung p von Bedeutung. In der Thermodynamik interessieren Zustandsänderungen, die im allgemeinen auch mit einer Änderung der Entropie verbunden sind. In der statistischen Theorie sind das Änderungen von Gemengzuständen, bei denen sich auch der Kenntnisstand des Beobachters ändern kann. Die Betrachtungen vereinfachen sich wesentlich und lassen allgemeinere Gesetzmäßigkeiten leichter erkennen, wenn man sie unabhängig von spezielleren Modellvorstellungen durchführt, die zu Änderungen des Kenntnisstandes führen. Man fragt deshalb nach der allgemeinsten Änderung eines Gemengezustandes eines physikalischen Systems. Sie wird durch eine lineare Transformation der Verteilung p in eine andere Verteilung $\hat{p}$ beschrieben[2]:

$$\hat{p}_j = \sum_i r_{ji}\, p_i\,. \tag{2.3}$$

---

[2] SCHLÖGL, F., A. STAHL u. R. BAUSCH: Z. Physik **187**, 290—304 (1965); im folgenden immer als I zitiert.

Dabei ist die Matrix r unabhängig von der Verteilung p und besitzt folgende Eigenschaften, die sie als sog. „stochastische Matrix" definieren:

$$r_{ji} \geqq 0, \tag{2.4}$$

$$\sum_j r_{ji} = 1. \tag{2.5}$$

Die Transformationen dieser Art sollen wie in I im folgenden „dynamische Transformationen" genannt werden.

Unter sehr allgemeinen Voraussetzungen[3] existiert zu jeder stochastischen Matrix r eine invariante Verteilung p^0, so daß

$$\sum_i r_{ji} p_i^0 = p_j^0 \tag{2.6}$$

wird. Für die Änderung, die das auf die invariante Verteilung p^0 bezogene K bei der Transformation (2.3) erleidet, gilt:

$$\left.\begin{aligned} K - \hat{K} &= \sum_i p_i \ln \frac{p_i}{p_i^0} - \sum_j \hat{p}_j \ln \frac{\hat{p}_j}{p_j^0} \\ &= \sum_{ij} r_{ji} p_i \ln \frac{p_i}{p_i^0} \frac{p_j^0}{\hat{p}_j}. \end{aligned}\right\} \tag{2.7}$$

Die Ungleichung (2.2) ergibt

$$K - \hat{K} \geqq \sum_{ij} r_{ji} \left(p_i - p_i^0 \frac{\hat{p}_j}{p_j^0} \right). \tag{2.8}$$

Nach (2.3), (2.6) verschwindet aber die rechte Seite. Demnach ist

$$\hat{K} \geqq K \tag{2.9}$$

und man gewinnt ein für das spätere wichtiges Resultat: K nimmt ab oder bleibt gleich, wenn die Verteilung p einer dynamischen Transformation unterworfen wird, welche die Verteilung p^0 invariant läßt, auf die K bezogen ist.

Da K die Abweichung der Verteilung p von der Verteilung p^0 mißt und verschwindet, wenn beide Verteilungen gleich werden, bedeutet das gewonnene Resultat, daß jede dynamische Transformation, die p^0 invariant läßt, im Sinne dieses Maßes eine Annäherung an p^0 anstrebt.

Die Größe K hat also in sehr allgemeiner Weise die Bedeutung eines positiv definiten Maßes über Verteilungen. Es soll deshalb noch eine anschauliche Interpretation von K gegeben werden, die sich aus dem Konzept der Informationstheorie ergibt, obgleich sie für das Verständnis der folgenden Abschnitte nicht von Belang

---

[3] Vgl. z.B. GANTMACHER, F. R.: Matrizenrechnung, Teil II. Berlin: Deutscher Verlag der Wissenschaften 1959. — ROSENBLATT, M.: Random processes. New York: Oxford University Press 1962.

ist. — Die Anzahl der Bits (binary digits), die notwendig ist, um im Sinne der Nachrichtentechnik[4] einen mit der Wahrscheinlichkeit p_i auftretenden Mikrozustand Z_i festzulegen, ist

$$B_i = -\kappa \ln p_i, \tag{2.10}$$

wobei

$$\kappa = \ln 2 \tag{2.11}$$

ist. Der Mittelwert dieser Bit-Zahlen B_i gebildet mit den Gewichten p_i legt das Informationsmaß (1.1) der Verteilung p fest:

$$\sum_i p_i B_i = -\kappa I. \tag{2.12}$$

Wenn nun B_i^0 die Bit-Zahlen zu einer anderen Verteilung p^0 sind, so ist

$$\sum_i p_i (B_i^0 - B_i) = \kappa K. \tag{2.13}$$

Die positive Definitheit von K besagt also, daß der mit den Gewichten p_i gebildete Mittelwert der Bit-Zahlen B_i zu dieser Verteilung p selbst kleiner ist als der mit den gleichen Gewichten p_i gebildete Mittelwert der Bit-Zahlen B_i^0 zu einer anderen Verteilung p^0. K mißt die Differenz dieser mittleren Bit-Zahlen.

3. Bewegungsgleichungen

Es seien jetzt Bewegungsgleichungen für Gemengezustände eines physikalischen Systems betrachtet. Die Verteilung $p(t)$ zur Zeit t wird aus der Verteilung $p(t_0)$ zu einem früher gelegenen Zeitpunkt t_0 der letzten Beobachtung durch eine dynamische Transformation hergestellt, die in Matrixschreibweise

$$p(t) = r(t, t_0)\, p(t_0) \tag{3.1}$$

geschrieben sei. Wenn das System nun die besondere Eigenschaft besitzt, daß auch die Verteilung $p(t')$ zu jedem zwischen t_0 und t gelegenen Zeitpunkt t' die Verteilung $p(t)$ genauso festlegt, nennt man den Bewegungsablauf einen Markoff-Prozeß und es gilt die Chapman-Kolmogoroff-Gleichung:

$$r(t, t_0) = r(t, t')\, r(t', t_0). \tag{3.2}$$

Dann ergibt (3.1) eine Differentialgleichung für $p(t)$, die Paulische Mastergleichung:

$$\dot{p}(t) = l(t)\, p(t), \tag{3.3}$$

wobei

$$l(t) = \left[\frac{\partial}{\partial \tau} r(t+\tau, t)\right]_{\tau=0}. \tag{3.4}$$

Sind insbesondere die Bewegungsgleichungen noch invariant gegen Zeittranslationen, d.h. gilt

$$r(t, t_0) = r(t - t_0), \tag{3.5}$$

---

[4] SHANNON, C., and W. WEAVER: The mathematical theory of communication. Urbana: University of Illinois Press 1949.

dann heißt der Bewegungsvorgang ein homogener Markoff-Prozeß[5]. Für ihn ist l von t unabhängig. Eine stationäre, d.h. zeitunabhängige Verteilung p^0, die der Gleichung

$$l\,p^0 = 0 \tag{3.6}$$

genügt, ist dann invariant gegenüber $r(t-t_0)$ für alle t, t_0. Sie stellt also ein stationäres Gleichgewicht dar.

Bezieht man das Maß K von $p(t)$ auf diese stationäre Verteilung p^0, dann ergibt das Resultat (2.9) jetzt

$$\dot{K} = \sum_i \dot{p}_i \ln \frac{p_i}{p_i^0} \leqq 0\,. \tag{3.7}$$

Diese Ungleichung gibt eine anschauliche Eigenschaft der homogenen Markoff-Prozesse wieder. Wenn nämlich ein einzelnes Summenglied zu einem bestimmten Index i für sich schon negativ ist, bedeutet das, daß sich p_i mit der Zeit so ändert, daß es sich dem Wert p_i^0 ständig annähert. Nun ist zwar nach (3.7) nicht jedes Summenglied für sich negativ, immerhin aber die ganze Summe, so daß die Bewegung von p pauschal eine Angleichung an die Verteilung p^0 anstrebt.

Insbesondere ist jeder Bewegungsvorgang eines abgeschlossenen Systems, das mit keinem anderen System in Wechselwirkung steht, ein homogener Markoff-Prozeß und besitzt die Gleichverteilung über allen erreichbaren Mikrozuständen als invariante Verteilung (vgl. I).

So muß die allgemeine Form der Bewegungsgleichungen für das in Abschnitt 2 beschriebene abgeschlossene Gesamtsystem, das sich aus den beiden Teilsystemen Σ und Σ' zusammensetzt, folgender Art sein:

$$p_{j\beta}(t) = \sum_{i\alpha} r_{j\beta,\,i\alpha}(t-t_0)\, p_{i\alpha}(t_0)\,. \tag{3.8}$$

Faktorisiert man gemäß (1.5)

$$p_{i\alpha}(t_0) = p_i(t_0)\, p(i\,|\,\alpha)\,, \tag{3.9}$$

so kann man schreiben:

$$p_j(t) = \sum_\beta p_{j\beta}(t) = \sum_i r_{ji}(t, t_0)\, p_i(t_0) \tag{3.10}$$

mit

$$r_{ji}(t, t_0) = \sum_{\alpha\beta} r_{j\alpha,\,i\beta}(t-t_0)\, p(i\,|\,\alpha)\,. \tag{3.11}$$

Damit ist die Matrix $r(t, t_0)$ für das System Σ allein gewonnen. Da jedoch im allgemeinen Fall $p(i\,|\,\alpha)$ selbst von t_0 abhängt, ist diese Matrix nicht invariant gegenüber Zeittranslationen. Darüber hinaus genügt sie auch nicht der Chapman-Kolmogoroff-Gleichung (3.2), denn $p(i\,|\,\alpha)$ ist dem Indexpaar (i, α) im allgemeinen überhaupt nicht eindeutig zuge-

[5] Vgl. z.B. Emch, G.: Helv. Phys. Acta **38**, 165 (1965).

ordnet, wie noch ausgeführt wird. Der Bewegungsvorgang des Systems Σ ist also im allgemeinen kein homogener Markoff-Prozeß.

4. Der thermische Kontakt

Im allgemeinen hängen in irgendeinem Zeitpunkt die bedingten Wahrscheinlichkeiten $p(i|\alpha)$ für die beiden Systeme Σ und Σ' nicht nur von dem Indexpaar (i, α) allein ab. Wenn etwa für das Gesamtsystem Hamiltonsche Bewegungsgleichungen gelten, die ein spezieller Fall von (3.8) sind und die Mikrozustände Z_i, Z'_α dynamische Zustände sind, d.h. durch kanonisch konjugierte Variable festgelegt werden, hängt $p(i|\alpha)$ wesentlich von den Anfangsbedingungen der Bewegung ab. Schon das einfache Beispiel zweier gekoppelter Pendel macht das deutlich. Wenn jedoch die Anfangsbedingungen nicht festliegen, wird man über sie mitteln und dadurch eindeutige $p(i|\alpha)$ erhalten. Dadurch wird eine Näherung erhalten, die den thermischen Kontakt der Systeme beschreiben kann.

Der „thermische Kontakt" sei also dadurch charakterisiert, daß $p(i|\alpha)$ eindeutig dem Indexpaar (i, α) zugeordnet wird.

Für ihn wird der Bewegungsvorgang des Systems Σ durch einen homogenen Markoff-Prozeß beschrieben. Der stationäre Gleichgewichtszustand, der bei diesem Prozeß invariant bleibt, ist

$$p_i^0 = \frac{p_{i\alpha}^0}{p(i|\alpha)}. \tag{4.1}$$

Wenn $p_{i\alpha}^0$ für alle zulässigen Indexpaare den gleichen Wert hat (1.3), hat auch $p(i|\alpha)$ einen konstanten Wert für alle α, die zu einem i möglich sind; d.h. in der genannten Beschreibung für den thermischen Kontakt hängt $p(i|\alpha)$ dann nur von i ab und drückt nur die Erhaltung der Gesamtenergie und eventueller weiterer vorgegebenen Bewegungskonstanten aus. Die Umgebung heiße dann „thermisch".

Für den thermischen Kontakt mit thermischer Umgebung wird in (1.7) $p^0(i|\alpha)$ gleich $p(i|\alpha)$ und damit

$$\tilde{I} - \tilde{I}^0 = K. \tag{4.2}$$

Das drückt aus, daß durch die Eindeutigkeit von $p(i|\alpha)$ beim Ausgleich von p zu p^0 keine Information in der Umgebung selbst getilgt, sondern lediglich mit dem System ausgetauscht wird. Echte Informationstilgung erfolgt nur im Innern des Systems Σ.

5. Thermische Zustandsgrößen

Thermische Zustände eines Systems Σ sind solche Gemengezustände, die dem Kenntnisstand des Beobachters entsprechen, wenn nur die

Mittelwerte der Energie E und eventuell gewisser weiterer Meßgrößen x^ν des Systems Σ gegeben sind. Die Forderung, daß keine weiteren Kenntnisse in die Beschreibung des Zustandes eingebaut werden sollen, bedeutet, daß unter allen Verteilungen p, welche die gleichen Mittelwerte

$$E = \sum_i E_i p_i, \tag{5.1}$$

$$x^\nu = \sum_i x_i^\nu p_i \tag{5.2}$$

liefern, diejenige zu wählen ist, deren Informationsmaß (1.1) minimal ist. Die so festgelegte Verteilung

$$p_i = e^{\beta(\Phi - E_i + y_\nu x_i^\nu)} \tag{5.3}$$

ist dann eindeutig den sog. „extensiven" thermischen Zustandsvariablen E, x^ν zugeordnet. Über die Produkte mit doppelt auftretendem oberen und unteren Index ν soll immer summiert werden. ν zählt die vorgegebenen Mittelwerte x^ν ab. Auch die Parameter β, y_ν legen die Verteilung eindeutig fest und heißen „intensive" thermische Zustandsvariable. In der thermodynamischen Näherung ist E für zusammengesetzte Systeme genauso wie x^ν additiv. Die Intensivgrößen β, y_ν sind dann gleich für alle Systeme, die miteinander im thermischen Gleichgewicht sind. Im Gegensatz zur makroskopischen Thermodynamik[6] ist in der statistischen Theorie der Unterschied zwischen intensiven und extensiven Zustandsgrößen eindeutig festgelegt. Φ ist von E, x^ν, bzw. β, y_ν nicht mehr unabhängig, da die Summe aller p_i gleich eins sein muß. Das ergibt

$$\Phi = E - y_\nu x^\nu - TS, \tag{5.4}$$

wenn man noch β durch die Intensivgröße Temperatur

$$T = \frac{1}{k\beta} \tag{5.5}$$

ausdrückt. Eine typische Meßgröße x^ν ist z.B. das Volumen eines Systems, wofür $-y_\nu$ der Druck wird. Andere Meßgrößen x^ν sind z.B. Teilchenzahlen, wofür y_ν die entsprechenden chemischen Potentiale werden.

In dem früher behandelten Fall eines Systems Σ, das mit seiner Umgebung Σ' ein abgeschlossenes System bildet, ist der stationäre Gleichgewichtszustand p_i^0 ein solcher thermischer Zustand

$$p_i^0 = e^{\beta^0(\Phi^0 - E_i + y_\nu^0 x_i^\nu)}. \tag{5.6}$$

[6] Vgl. hierzu PLANCK, M.: Ann. Physik **19**, 759 (1934). — EHRENFEST-AFANASSJEWA, T.A., u. G.L. DE HAAS-LORENTZ: Physica **2**, 743 (1935).

Die Gleichgewichtsenergie E^0 wird implizit durch die Energie des Gesamtsystems festgelegt. Ebenso legen eventuelle weitere festgelegte Bewegungskonstante des Gesamtsystems entsprechende Gleichgewichtsgrößen $x^{\nu\,0}$ fest.

Es möge p ein beliebiger Gemengezustand des Systems Σ sein, der durchaus kein thermischer Zustand zu sein braucht. S sei seine Entropie gemäß (1.1) und E, x^ν seien die nach (5.1), (5.2) gebildeten Mittelwerte im Zustand p. Das auf p^0 bezogene Maß K ist dann

$$K = -\frac{1}{k}\, S - \beta^0(\Phi^0 - E + y^0_\nu\, x^\nu)\,. \tag{5.7}$$

Darin ist analog zu (5.4) zu setzen

$$\Phi^0 = E^0 - y^0_\nu\, x^{\nu\,0} - T^0\, S^0. \tag{5.8}$$

Die im Innern des Systems produzierte Entropie, wenn das System vom Gemengezustand p in den Gleichgewichtszustand p^0 übergeht, ist daher

$$k\,K = (S^0 - S) - \frac{1}{T^0}\,[(E^0 - E) + y^0_\nu(x^{\nu\,0} - x^\nu)] \geqq 0\,. \tag{5.9}$$

Wird thermischer Kontakt mit der Umgebung vorausgesetzt, dann gilt (3.7) und ergibt

$$\dot{S} - \frac{1}{T^0}\,(\dot{E} - y^0_\nu\,\dot{x}^\nu) \geqq 0\,. \tag{5.10}$$

Somit nimmt beim thermischen Kontakt die im Innern des Systems produzierte Entropie monoton zu.

Zusammenfassung der Ergebnisse

Die durch (1.1) definierte Größe K ist positiv definit und bildet ein auf eine Verteilung p^0 bezogenes Maß der Verteilung p für die Abweichung von p gegenüber p^0.

Wenn p^0 den stationären Gleichgewichtszustand eines Systems mit seiner Umgebung darstellt, ist $k\,K$ die während eines Ausgleichs von einem Gemengezustand p zum Gleichgewicht p^0 im Innern des Systems produzierte Entropie. Sie ist immer positiv definit. Dabei braucht p kein thermisch beschreibbarer Gemengezustand zu sein und kann beliebig stark vom Gleichgewicht abweichen.

Wenn die Korrelationen zwischen dem System und seiner Umgebung den in Abschnitt 5 genauer definierten Charakter eines thermischen Kontaktes annehmen, wächst die im Innern des Systems produzierte Entropie monoton mit der Zeit an.