

Kapitel 3

Statistische Definition der Entropie

3.1 Ensemble aus vielen Teilchen

Die Überlegungen dieses Abschnitts werden für klassische Teilchen formuliert, gelten sinngemäß aber genauso auch für Quantensysteme.

Ein einzelnes Teilchen ist durch seine Trajektorie $\mathbf{r}(t)$ (im 3-dim. Raum) gekennzeichnet. Zusätzlich zum Ort betrachtet man noch den zugehörigen kanonischen Impuls (bei Verwendung kartesischer Koordinaten einfach $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$). Zusammen bilden sie eine Trajektorie $(\mathbf{r}(t), \mathbf{p}(t))$ im **Phasenraum**, der bei einem Teilchen im Dreidimensionalen offenbar die Dimension 6 hat. Durch Angabe von \mathbf{r} und \mathbf{p} zu einem Zeitpunkt t_0 ist die gesamte Phasenraum-Trajektorie festgelegt (durch Lösen der Hamilton'schen Bewegungsgleichungen).

Kernpunkt ist hierbei die Hamilton-Funktion der klassischen Physik, $H(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n)$. Hierin sind die q_i die (generalisierten) Koordinaten des Systems (oftmals einfach kartesische Raumkoordinaten), und die p_i die zugehörigen kanonischen Impulse ($p_i \equiv \partial L / \partial \dot{q}_i$; $L(q, \dot{q}) =$ Lagrange-Funktion). Die Hamilton-Funktion ist fast immer durch die Summe aus kinetischer und potentieller Energie gegeben: $H = T + V$. Im (wichtigen) Fall von N Teilchen, die mittels Zweikörper-Potenziale miteinander wechselwirken und noch einem externen Potenzial unterliegen, gilt (mit kartesischen Koordinaten):

$$H(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \sum_{i=1}^N V_{ext}(\mathbf{r}_i) + \sum_{i < j} V_2(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \quad (3.1)$$

Bei gegebener Hamilton-Funktion unterliegen die Koordinaten und Impulse den Bewegungsgleichungen

$$\frac{d}{dt}q_j(t) = \frac{\partial}{\partial p_j}H(\{q_i\}, \{p_i\}) \quad , \quad \frac{d}{dt}p_j(t) = -\frac{\partial}{\partial q_j}H(\{q_i\}, \{p_i\}) \quad (3.2)$$

Von der Hamilton-Funktion gelangt man sofort zur Quantenmechanik, indem man alle q und p sowie H zu Operatoren erklärt.

Beispiel: eindimensionaler Harmonischer Oszillator, Koordinate x , (kanonischer) Impuls $p = m\dot{x}$, zweidimensionaler Phasenraum (x und p); $H(x, p) = p^2/(2m) + (k/2)x^2$. Falls etwa $x(t) = A \sin(\omega t)$, so gilt $p(t) = mA\omega \cos(\omega t)$, und die Phasenraum-Trajektorie ist durch eine Ellipse gegeben, die mit Kreisfrequenz ω durchlaufen wird. Diese Ellipse stellt eine Linie konstanter Energie dar: $H(x(t), p(t)) = E = \text{const.}$ für alle t ; $E = (k/2)A^2 \equiv (m/2)A^2\omega^2$.

Hier erkennt man einen wesentlichen Grundsatz: **Die Trajektorie fährt eine Linie konstanter Energie E ab (vgl. Energie-Erhaltungssatz); konstante Energie bedeutet $H(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n) = E$. Im $2n$ -dimensionalen Phasenraum bildet " $H=E=\text{const.}$ " eine $(2n-1)$ -dimensionale Hyperfläche; auf dieser Hyperfläche verläuft die Trajektorie.** Bei N Teilchen im dreidimensionalen Raum gilt $n=3N$, und die Hyperfläche ist $(6N-1)$ -dimensional. Während bei einem oder wenigen Teilchen der Begriff der Trajektorie Sinn ergibt, ist das bei vielen Teilchen ($\sim 10^{20-30}$ in einem makroskopischen Stück Materie/Gas/Flüssigkeit) nicht mehr der Fall:

- Die Kontrolle von $\sim 10^{20-30}$ physikalischen Größen ist weder möglich noch sinnvoll.
- Es liegt niemals genug Information vor, um die gesamte Trajektorie bestimmen zu können.
- Durch Nichtlinearitäten in den Wechselwirkungen ist die Trajektorie sowieso chaotisch.
- Auch das Nachverfolgen eines einzelnen Teilchens ergibt keinen Sinn.
- Selbst wenn man ein einzelnes Teilchen verfolgen könnte, so ändert es durch Stöße mit anderen Teilchen immer wieder seinen Zustand

Vor diesem Hintergrund ist die Gesamtenergie die einzige Größe, die zu betrachten sich lohnt. Von der Trajektorie des Systems weiß

man nur, dass sie auf der Hyperfläche konstante Energie verläuft. Dieses Manko erklärt man nun zum **Prinzip: Jeder Punkt** (q, p) **des Phasenraums, dessen Energie** $H(q, p)$ **der vorgegebenen Energie** E **entspricht, ist ein möglicher Mikrozustand des Systems.** Als Mikrozustand versteht man hier eine Konfiguration $(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n)$ des Systems. **Anstatt zu untersuchen, ob und wann ein Mikrozustand von der Trajektorie durchlaufen wird, billigt man jedem Mikrozustand eine Wahrscheinlichkeit zu, vom System realisiert zu werden.**

3.2 Die Entropie

Es sei nun ρ_j die Wahrscheinlichkeit, dass das betrachtete System im Mikrozustand j vorliegt. ρ_j sei nur für solche Mikrozustände von Null verschieden, deren Energie der vorgegebenen Energie E entspricht (davon möge es n geben). Als ordentliche Wahrscheinlichkeitsverteilung ist ρ normiert, d.h. $\sum_j \rho_j = 1$. Zu dieser Wahrscheinlichkeitsverteilung definiert man die Entropie als

$$S = -k_B \sum_j \rho_j \ln(\rho_j) \quad , \quad (3.3)$$

wobei $k_B = 1,38 \times 10^{-23}$ J/K die Boltzmann-Konstante ist.

Aus Gl. (3.3) kann man folgende Eigenschaften entnehmen:

- Wegen $\rho_j \leq 1$ gilt $\ln(\rho_j) \leq 0$, somit $\rho_j \ln(\rho_j) \leq 0$ und letztlich $S \geq 0$: Die Entropie ist positiv semidefinit.
- Falls das System durch einen "reinen Zustand" gekennzeichnet ist, d.h. $\rho_j = 1$ für $j = j_0$, $\rho_j = 0$ sonst, so ergibt sich $S = 0$
- Falls $\rho_j = 1/n$ gilt (d.h. jeder Mikrozustand, der die Energie E realisiert, ist gleich wahrscheinlich), so beträgt die Entropie $S = k_B \ln(n)$.
- Falls ρ_j anders gestaltet ist als $\{\rho_j = 1/n \forall j\}$, so resultiert eine geringere Entropie. Hierzu betrachte man zwei beliebige j und k und die zugehörigen ρ_j und ρ_k ; die Summe der beiden Wahrscheinlichkeiten liegt wegen $\rho_j + \rho_k = 1 - \sum_{j' \neq j, k} \rho_{j'} \equiv C \leq 1$ fest. Nun gilt

$$S = -k_B \sum_{j' \neq j, k} \rho_{j'} \ln(\rho_{j'}) - k_B \rho_j \ln(\rho_j) - k_B \rho_k \ln(\rho_k)$$

$$= S_0 - k_B(\rho_j \ln(\rho_j) + (C - \rho_j) \ln(C - \rho_j)) \quad ,$$

$$\text{somit } \frac{d}{d\rho_j} S = -k_B(\ln(\rho_j) + 1 - \ln(C - \rho_j) - 1) = -k_B \ln\left(\frac{\rho_j}{C - \rho_j}\right)$$

$$\text{und } \frac{d^2}{d\rho_j^2} S = -k_B \frac{C}{\rho_j(C - \rho_j)} = -k_B \frac{C}{\rho_j \rho_k} < 0 \quad .$$

Offenbar wird S maximal, wenn $\rho_j = C - \rho_j$, d.h. wenn $\rho_j = C/2$ und somit auch $\rho_k = C/2$, also wenn $\rho_j = \rho_k$.

Hieraus folgt unmittelbar: **Die Entropie ist maximal, wenn je zwei Wahrscheinlichkeiten ρ_j und ρ_k gleich sind.**

Diese Folgerung lässt sich offenbar sofort verallgemeinern zur Aussage: **Die Entropie ist maximal (und dann gleich $k_B \ln(n)$), wenn jeder Mikrozustand, der die gewünschte Energie E realisiert, mit gleicher Wahrscheinlichkeit ($=1/n$) auftritt.**

- Jetzt braucht man nur noch zu fordern, dass **die Entropie im thermodynamischen Gleichgewicht tatsächlich maximal wird.**

Falls nicht anders erwähnt, werden wir unter "Entropie" im thermodynamischen Gleichgewicht von nun an diesen maximalen Wert verstehen.

- Die hier vorgestellte Betrachtungsweise, bei der die Energie E vorgegeben wird, gleiche Wahrscheinlichkeit für alle passenden Mikrozustände gefordert wird, und daraus die Entropie berechnet wird, nennt man "mikrokanonisches Ensemble". Aus ihr ergibt sich eine Entropie, die von E abhängt: $S(E)$.

3.3 Die Entropie des idealen Gases im mikrokanonischen Ensemble

Das ideale einatomige Gas besteht aus N Teilchen (Atomen) der Masse m , die im Volumen V eingeschlossen sind, darin aber keinerlei Potenzial erfahren. [Mehratomige Moleküle werden an dieser Stelle nicht betrachtet; sie benötigen zusätzliche Freiheitsgrade, etwa der Rotation, die zusätzliche Beiträge zur Hamilton-Funktion liefern würden.] Die Hamilton-Funktion des Systems ist somit durch

$$H(r, p) = \sum_{j=1}^N \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m} + \sum_{j=1}^N V_{\text{Wand}}(\mathbf{r}_j) \quad (3.4)$$

gegeben, wobei $V_{\text{wand}}(\mathbf{r}) = \infty$ für \mathbf{r} außerhalb des Volumens V und $=0$ innerhalb. Im Rahmen des mikrokanonischen Ensemble betrachtet man nun die Hyperfläche im $6N$ -dimensionalen Raum, die eine vorgegebene Energie E realisiert, und bestimmt das zugehörige Phasenraum-Maß. Zur Vorbereitung betrachtet man zunächst das Phasenraum-Volumen Ω aller Zustände, deren Energie **unterhalb** E liegt; das Maß der Hyperfläche zu E erhält man dann durch Differenzieren nach E . In Frage kommen alle Zustände (r, p) mit $\{\mathbf{r}_j \in V \forall j\}$ und $\sum_{j=1}^N \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m} < E$. Das Phasenraum-Volumen dieser Menge beträgt

$$\begin{aligned} \Omega(E) &= \int_V d^3r_1 \dots \int_V d^3r_N \int d^3p_1 \dots \int d^3p_N \Theta \left(E - \sum_{j=1}^N \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m} \right) \\ &= V^N \frac{2\pi^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} \int_0^{\sqrt{2mE}} p^{3N-1} dp \\ &= V^N \frac{2\pi^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} \frac{\sqrt{2mE}^{3N}}{3N} = V^N \frac{(2\pi mE)^{3N/2}}{(3N/2)!} \end{aligned} \quad (3.5)$$

Hier wurden $(3N)$ -dimensionale Polarkoordinaten verwendet; das Volumenelement beträgt dabei $2\pi^{3N/2}/\Gamma(3N/2) \cdot p^{3N-1} dp$ (vgl. $4\pi p^2 dp$ bei dreidimensionalen Polarkoordinaten); $2\pi^{3N/2}/\Gamma(3N/2)$ ist hierbei die Oberfläche der $(3N)$ -dimensionalen Einheitskugel. Ferner wurde verwendet, dass (zumindest für gerade N) $\Gamma(3N/2) = (3N/2 - 1)!$ gilt; ob N gerade oder ungerade ist, spielt nachher bei $N \sim 10^{23}$ keine Rolle...

Zur weiteren Behandlung ist die **Stirlingsche Formel** hilfreich:

$$k! \approx k^k e^{-k} \sqrt{2\pi k} \quad . \quad (3.6)$$

Somit also:

$$\Omega(E) \approx V^N \frac{(2\pi mE)^{3N/2}}{(3N/2)^{3N/2} e^{-3N/2} \sqrt{2\pi(3N/2)}} = V^N \left(\frac{4\pi mE}{3N} \right)^{3N/2} \frac{e^{3N/2}}{\sqrt{2\pi(3N/2)}} \quad (3.7)$$

Nun sollen hier aber nicht die Mikrozustände mit Energie $< E$, sondern mit Energie $= E$ betrachtet werden; aus praktischen Gründen lässt man hier eine gewisse Breite Δ zu, die später gegen Null gehen wird. Das Phasenraum-Volumen dieses "Energistreifens" ist durch

$$\Omega' \approx \Delta \cdot \frac{\partial}{\partial E} \Omega(E) \approx \frac{3N}{2} V^N \left(\frac{4\pi mE}{3N} \right)^{3N/2} \frac{e^{3N/2}}{\sqrt{2\pi(3N/2)}} \frac{1}{E} \cdot \Delta \quad (3.8)$$

gegeben. Die entscheidende Frage ist nun: wie groß ist die "Zahl" n der Zustände, die zu diesem Phasenraum-Volumen beitragen? [Daraus ließe sich mittels $S = k_B \ln(n)$ sofort die Entropie bestimmen.] Hier wird folgendermaßen argumentiert:

1. Im Phasenraum für ein (dreidimensionales) Teilchen hat jeder "Punkt" (=Mikrozustand) das Volumen h^3 (als kleinstmögliche Einheit, in Anlehnung an die Quantenmechanik und die dortige Heisenbergsche Unschärferelation); im Phasenraum für N Teilchen folglich h^{3N} .

2. Teilchen sind letztlich ununterscheidbar (\rightarrow siehe Vertiefungsvorlesung); d.h. es gibt im Phasenraum letztlich jeweils $N!$ Konfigurationen, die alle den exakt gleichen Mikrozustand beschreiben. Dementsprechend "wählt" man $\delta\Omega = N!h^{3N}$ als das Phasenraum-Volumen, das man einem einzelnen Mikrozustand zuordnet; Somit bekommt man für n letztlich den Ausdruck

$$\begin{aligned} n = \frac{\Omega'}{\delta\Omega} &\approx \frac{1}{N!h^{3N}} \frac{3N}{2} V^N \left(\frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3N/2} \frac{e^{3N/2}}{\sqrt{2\pi(3N/2)}} \frac{1}{E} \cdot \Delta \\ &\approx \frac{3N}{2} \left(\frac{V}{N} \right)^N \left(\frac{4\pi m E}{3N h^2} \right)^{3N/2} \frac{e^{5N/2}}{\sqrt{4\pi^2 N(3N/2)}} \frac{\Delta}{E} \end{aligned} \quad (3.9)$$

wobei auch hier wieder die Stirlingsche Formel für $N!$ verwendet wurde, und letztlich für die Entropie $S = k_B \ln(n)$ das Ergebnis

$$\begin{aligned} S(E, V, N) &\approx k_B \left[\ln \left(\left(\frac{V}{N} \right)^N \left(\frac{4\pi m E}{3N h^2} \right)^{3N/2} e^{5N/2} \right) + \ln \left(\frac{3N}{2} \right) - \ln \left(\sqrt{4\pi^2 N(3N/2)} \right) + \ln(\Delta) - \ln(E) \right] \\ &\approx N k_B \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m E}{3N h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{5}{2}} \right) = N k_B \left[\ln \left(\frac{V}{N} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{4\pi m E}{3N h^2} \right) + \frac{5}{2} \right] \end{aligned} \quad (3.10)$$

(Sackur-Tetrode-Gleichung), wobei in der letzten Zeile die Terme $\ln(3N/2)$ (~ 50), $\ln(\sqrt{4\pi^2 N(3N/2)})$ (~ 100), $\ln(\Delta)$ (= einfache additive Konstante zu S , ohne physikalische Bedeutung) und $\ln(E)$ ($\sim \ln(N) \sim 50$) wegen ihrer Kleinheit gegenüber dem Rest vernachlässigt wurden. Insbesondere skalieren diese "Korrekturterme" nicht mit der Systemgröße ($\sim N$), sondern wesentlich langsamer, und sind somit für makroskopische Systeme irrelevant.

Man beachte, dass Gl. (3.9) nur für genügend große N und E gilt (bedingt durch die Näherung in der Stirling-Formel und die Näherung $\Omega' \approx \Delta \partial\Omega(E)/\partial E$). So ergibt sich z.B. für sehr kleines E ein

$n < 1$, was nicht sein sollte (die Zahl möglicher Mikrozustände sollte mindestens Eins sein), und somit eine negative Entropie. Dieser Widerspruch löst sich von selber auf, wenn man von der klassischen Mechanik zur Quantenmechanik übergeht, in der die Mikrozustände (=quantenmechanische Zustände) von vornherein diskret sind.

Die auf diese Weise gewonnene Entropie (3.10) stellt das erste von mehreren thermodynamischen Potenzialen dar, die wir kennenlernen werden; sie hängt offenbar von (E, V, N) ab. Die Diskussion der Thermodynamik in Abhängigkeit von diesen Größen suggeriert hier bereits, dass man sie als äußere "Kontrollparameter" des Systems vorgibt und kontrolliert; in der Statistischen Physik entspricht diese Vorgehensweise dann genau dem mikrokanonischen Ensemble. Alle weiteren thermodynamischen Größen (T, p, μ, \dots) und die thermodynamischen Zustandsgleichungen resultieren aus $S(E, V, N)$ mittels geeigneter Ableitungen.