

§6 Harmonischer Oszillator

Bei den bis jetzt betrachteten Spinsystemen ist der Zusammenhang zwischen den Informationsbegriff und der thermodynamischen Entropie ziemlich einfach zu übersehen, denn Spin "nach oben" und Spin "nach unten" ist wie die "Null" und die "Eins" einer Binärzahl. Hat man also N Spins, so kann man einen thermodynamischen Zustand durch eine Zahl der Länge N -bit dargestellt denken. Computercode und Entropie hängen also eng mit einander zusammen ...

Die Entropie klassischer Systeme mit der Formel $S/k = \ln N$ zu berechnen erscheint auf den ersten Blick dubios, denn wie soll man die Zustände zählen? An Hand des harmonischen Oszillators soll hier gezeigt werden, daß man die Zustände sehr wohl abzählen kann, wenn man die Quantenmechanik zu Hilfe nimmt. Mit anderen Worten, daß Abzählproblem gibt es nicht, wenn man die klassische Mechanik als Grenzfall der Quantenmechanik auffaßt. Wir folgen also PLANCK, der durch die Analyse der Thermodynamik der Hohlraumstrahlung die Quantenmechanik des Oszillators gefunden hat. Der n -te Energiewerte E_n eines Oszillators der Kreisfrequenz ω sind "gequantelt"

$$E_n = \hbar\omega (n + 1/2) \quad ,$$

so daß die Zustandssumme Z mit $x = \hbar\omega/k_B T$

$$Z = e^{-x/2} + e^{-3x/2} + e^{-5x/2} + \dots = \frac{e^{-x/2}}{1 - e^{-x}} = \frac{1}{2 \sinh(x/2)}$$

als geometrische Reihe aufsummiert werden kann. Die freie Energie $F = -k_B T \ln Z$ ist damit

$$F = k_B T \ln 2 \sinh \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \quad .$$

Für $T \rightarrow 0$ ist $F \rightarrow \hbar\omega/2$ wie man es nach den Postulaten des dritten Hauptsatzes der Thermodynamik erwarten würde, denn $\hbar\omega/2$ ist die Grundzustandsenergie des harmonischen Oszillators. Für den Grenzfall hoher Temperaturen $T \rightarrow \infty$ genügt es $\sinh x \approx x$ zu approximieren:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} F = -k_B T \ln \left(\frac{k_B T}{\hbar\omega} \right) \quad . \quad (*)$$

Bei diesem Grenzfall muß man über viele Energiewerte summieren, so daß es natürlich erscheint, wenn man von der Summe zum Integral übergehen kann. Definieren wir naiv die Zustandssumme als Integral über alle Zustände eines klassischen harmonischen Oszillator mit der Energie

$$\mathcal{H}(p, q) = \frac{p^2}{2m} + \omega^2 m \frac{q^2}{2}$$

dann ist

$$Z_{klass} = \int_{-\infty}^{\infty} dq e^{-m\omega^2 q^2 / (2k_B T)} \int_{-\infty}^{\infty} dp e^{-p^2 / (2mk_B T)} = \pi \frac{2k_B T}{\omega} \quad ,$$

wobei $\int \exp(-x^2/a) dx = \sqrt{a\pi}$ benutzt wurde. Die klassische freie Energie wäre damit

$$F_{klass} = -k_B T \ln \left(\frac{2\pi k_B T}{\omega} \right) \quad . \quad (**)$$

Diese letzte Formel hat den Defekt, daß das Argument des Logarithmus dimensionsbehaftet ist. Benutzt man für die Berechnung der Zustandssumme $\iint dp dq/h$, dh. dividiert man Z_{klass} durch die Plancksche konstante h , dann erhält man ein Ergebnis, das mit der Hochtemperaturentwicklung der quantenmechanisch berechneten freien Energie übereinstimmt.

§7 Maxwellverteilung und ideales Gas

Man kann nun die eben erprobte Rezeptur, die Zustandssumme zu berechnen, für das ideale Gas verwenden. Für ein Gas sollte die Energie Summe der kinetische Energie (ausgedrückt durch die Summe der Impulsquadrat der N Partikel) und der potentiellen Energie (bei der sich die Summe über alle Paare erstreckt) sein:

$$\mathcal{H}(p, q) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} + \sum_{i<j} V(\vec{q}_i - \vec{q}_j) \quad .$$

Bei einem idealen Gas läßt man die potentielle Energie weg. Was bei dem obigen Modell fehlt, sind die "inneren" Freiheitsgrade wie die Rotationen und Schwingungen. Für Moleküle müssen sie unbedingt noch berücksichtigt werden, mit dieser Betrachtung sind wir also auf Neon, Argon eingeschränkt.

Die Hamiltonschen Formulierung dieses Modells eines Gases ist notwendig wegen des LIOUVILLE-Theorems, daß besagt, das die Dichte der Phasenraumpunkte, die hier einen thermodynamischen Zustand beschreiben, sich zeitlich nicht ändern kann, wie kompliziert die Dynamik auch im einzelnen ist. Der Phasenraum ist durch die kanonischen Variablen Ort q_i und Impuls p_i definiert. Nimmt man also alle Punkte im Phasenraum zur einer konstanten Energie E , dann bleibt dieser Teil des Phasenraum ungeändert, so daß man darüber mitteln kann, ohne die Zeitabhängigkeiten zu betrachten.

Die Zustandssumme ist also durch

$$Z = \frac{1}{N!} \prod_i^N \left(\frac{V}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\vec{p}_i^2/(2mk_B T)} d^3 p_i \right)$$

gegeben. Der Ausdruck ist folgendermaßen zu verstehen:

- Das Integral über die drei Ortskoordinaten eines jeden Teilchen ergibt das Volumen V . Durch h^3 muß man wegen der sechs Integrationen pro Teilchen über den Ort \vec{q}_i und den Impuls \vec{p}_i dividieren. Man kann sich dabei vorstellen, daß der Phasenraum in Zellen der Größe h^3 eingeteilt ist.
- Weil die Teilchen als identisch angesehen werden, sind die klassisch verschiedenen Konfigurationen, die durch Permutation ineinander überführt werden können, quantenmechanisch gleich. Die Anzahl der Permutationen der N Teilchen ist $N!$, also muß Z durch diese Zahl dividiert werden.

Benutzt man $\int \exp(-x^2/a) dx = \sqrt{a\pi}$ dann ist die Zustandssumme

$$Z = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3N/2} \approx \left(\frac{V e}{N} \right)^N \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3N/2} = \left(\frac{V e}{\lambda_T^3 N} \right)^N ,$$

wobei Z am einprägsamsten mit Hilfe der thermischen Wellenlänge $\lambda_T = h/p_T = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$ notiert werden kann.

Die freie Energie ist mit $F = k_B T \ln Z$, so daß man die Entropie $S = -\partial F/\partial T$

$$S = k_B N \ln \left(\frac{V e^{5/2}}{N \lambda_T^3} \right) \quad \text{statt} \quad S = k_B N \left(\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln T \right) + \text{const}$$

ohne offene Konstante wirklich angeben kann. Man sieht, daß die Entropie der Logarithmus des von dem Teilchen eingenommenen Volumens ist, und zwar in Einheiten von λ^3 . Das Volumenverhältnis $V/N\lambda_T^3$ muß groß sein, damit die Quanteneffekte keine Rolle spielen, wie wir später sehen werden. Die letzte Formel ist von Sackur und von Tetrode im Jahre 1911 und 1912 gefunden worden und konnte experimentell nachgeprüft werden, indem man kalorische Messungen verwendete, um die Entropie mit Hilfe von $S = \int_0^T C dT/T$ zu bestimmen.

Unabhängig davon, ob man die Zustandssumme wirklich berechnen kann, gilt für alle Gase, nicht nur für die idealen Gase, daß die Wahrscheinlichkeitsverteilung ρ für die Geschwindigkeit eines Partikels eine Gaußverteilung ist

$$\rho(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/(2k_B T)} \quad .$$

Diese wurde zuerst von Maxwell festgestellt. Die Schlußweise ist (für mehr Details siehe A. Sommerfeld §23 Thermodynamik und Statistik, Bd. V der Vorl. über Theoret. Physik), daß die Geschwindigkeitsverteilung isotrop sein muß, dh. nur von \vec{v}^2 abhängen kann. Außerdem sollte die Geschwindigkeitsverteilung in x -Richtung $\tilde{\rho}(v_x)$ unabhängig von der in y - und z -Richtung sein, so daß $\tilde{\rho}(v_x)\tilde{\rho}(v_y)\tilde{\rho}(v_z) = \rho(\vec{v})$ gelten müßte. Diese Forderungen schränken die Wahl auf die obige Form ein. Den Faktor $m/(2k_B T)$, kann man dann unabhängig von den vorherigen Überlegungen durch die Berechnung des Mittelwertes der kinetischen Energie bestimmen

$$\frac{m}{2} \bar{v}_x^2 = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} dv_x \frac{m v_x^2}{2} e^{-m v_x^2/(2k_B T)} = \frac{k_B T}{2} \quad .$$

Dabei wurde die Formel $\int x^2 \exp(-x^2/a) dx = a\sqrt{a\pi}/2$ benutzt.

Man wird an dieser Stelle vermuten, daß die Aussage, daß man pro Freiheitsgrad die Energie $k_B T/2$ hat, an eine quadratische Form des Energieausdruckes geknüpft ist. Die Energie der Rotation, wobei ω_i die Rotation um die Achse in der i -Richtung bedeutet ist

$$E_{rot} = \frac{1}{2} \sum_i^3 \omega_i^2 \Theta_i \quad ,$$

wobei die Θ_i Trägheitsmomente sind. Man erhält also für ein dreiaxsiges Molekül zusätzliche $3k_B T/2$ zur inneren Energie. Analoge Aussagen kann man für die Schwingungen der Moleküle machen ...

Die Eingangs benutzte Integrationsvorschrift für das Berechnen der Zustandssumme $\iint dq dp/h$ kann man auch folgendermaßen verstehen. Eigentlich muß man statt der Integrale Summen berechnen, und zwar über die quantisierten Energien: $E_n = p_n^2/(2m)$, wobei die Impulse p_n durch die deBroglie-Beziehung mit $p_n = h n/L$ zusammenhängt. Die Wellenzahl pro Längeneinheit ist n/L , wobei die Teilchen mit Masse m im Intervall der Länge L eingesperrt sein sollen. Der Einfachheit wegen beschränken wir uns auf eine Raumdimension. Die Zustandssumme Z_1 für ein Teilchen ist dann

$$Z_1 = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-p_n^2/(2m k_B T)} \approx \int_{-\infty}^{\infty} e^{-p_n^2/(2m k_B T)} dn = \frac{L}{h} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-p^2/(2m k_B T)} dp \quad .$$

Die Approximation, die zur "klassischen" Zustandssumme führt, ist der Übergang von der Summe zum Integral. Mit der Variablensubstitution $n = Lp/h$ und $dn = dp L/h$ erhält man dann das gewünschte Resultat. Quantenmechanisch muß man eigentlich über die Vielteilchenzustände summieren. Zwar ist die Energie von vielen Teilchen die Summe der Energien der einzelnen Teilchen, aber es gibt keinen neuen Zustand, wenn man die Energien oder genauer die Impulse p permutiert. Sind alle verschieden, dann hat man $N!$ solcher Permutationen, sind einige Impulse gleich, dann hat man weniger Permutationen. Bei geringer Dichte des Gases kann man diese Komplikationen mit der "Entartung" (gleiche Energiewerte) ignorieren.

§7 Chemisches Potential und ideales Gas

Die Entropie S ist als Funktion der Wahrscheinlichkeiten p_k durch

$$S/k_B = - \sum_k p_k \ln p_k$$

gegeben. Man bestimmt die p_k so, daß die Entropie ein Maximum ist. Im Abschnitt §4 war neben der Normierungsbedingung

$$\sum_k p_k = 1 \quad , \quad \sum_n E_k p_k = \bar{E}$$

die Bedingung, daß die Energie einen bestimmten Wert annehmen soll, den Wahrscheinlichkeiten p_n auferlegt worden. Dieses Verfahren kann man auf die Teilchenzahl N erweitern. Die Wahrscheinlichkeiten bestimmen dann mit

$$\sum_k N_k p_k = \bar{N}$$

nur im Mittel die Teilchenzahl \bar{N} . Nach der Methode von Lagrange bildet man $S_{\lambda,\beta,\mu}$, so daß die Differentiation nach λ , nach β und nach μ die Nebenbedingungen ergeben würden,

$$\mathcal{S}_{\lambda,\beta,\mu}/k_B = - \sum_k p_k \ln p_k + \lambda \left(\sum_k p_k - 1 \right) + \beta \left(\bar{E} - \sum_k E_k p_k \right) - \beta \mu \left(\sum_k N_k p_k - \bar{N} \right)$$

und differenziert nach p_k dann ist

$$\frac{\partial}{\partial p_k} \mathcal{S}_{\lambda,\beta,\mu} = - \ln p_k + (\lambda - 1) - \beta(E_k - \mu N_k) = 0 \quad \rightarrow \quad p_k = e^{\lambda-1} e^{-\beta(E_k - \mu N_k)} = \frac{e^{-\beta(E_k - \mu N_k)}}{Z} .$$

Der Wert der Entropie selbst ist, wobei nun $\ln p_n = -\beta E_n + \beta \mu N_n - \ln Z$ gilt,

$$S/k_B = - \sum_k p_k \ln p_k = \beta \bar{E} - \beta \mu \bar{N} + \ln Z \quad \rightarrow \quad -\frac{1}{\beta} \ln Z = \bar{E} - TS - \mu \bar{N} \quad ,$$

und $\beta = 1/k_B T$ gesetzt wurde. Benutzt man nun die Beziehung $\mu N = G$, wobei G das Gibbssche Potential ist, dann sieht man, da $U - TS = F$, daß $-k_B T \ln Z = F - G = -pV$ ist. Man hat also

$$\boxed{\Omega = -pV = -k_B T \ln Z \quad \text{mit} \quad Z = \sum_k e^{-\beta(E_k - \mu N_k)} \quad \text{und} \quad \partial \Omega / \partial \mu = N} \quad .$$

Die letzte Beziehung beweist man direkt. Differenziert man das Potential Ω nach dem chemischen Potential μ , dann erhält man den Mittelwert für die Teilchenzahl

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = -\frac{1}{Z} \sum_k N_k e^{-\beta(E_k - \mu N_k)} = -N \quad ,$$

von jetzt an einfach mit N bezeichnet.

Für das ideale Gas findet man mit Ergebnissen des vorherigen Abschnittes

$$Z_{ideal} = \sum_{N=1}^{\infty} \frac{V^N}{\lambda_T^3 N!} e^{\beta \mu N} = \exp \left(\frac{V}{\lambda_T^3} e^{\beta \mu} \right) \quad \rightarrow \quad \Omega_{ideal} = -k_B T \frac{V}{\lambda_T^3} e^{\beta \mu} = -pV \quad .$$

Eliminiert man μ mit Hilfe von $\partial \Omega_{ideal} / \partial \mu = -pV / k_B T = -N$, so erhält man die ideale Gasgleichung.