

Neue Interpretationsmöglichkeiten in der Thermodynamik und ihre Anwendungen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der technischen Wissenschaften
der Technischen Universität Graz
vorgelegte Dissertation

von

Dipl.-Ing. Martin Pflieger, MSc

Erstbegutachter:

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Andreas Pfennig

Zweitbegutachter:

Univ.-Doz. Mag.rer.nat. Dr.phil. Helfried Biernat

Graz, am 26.4.2013

Die ganze Natur ist eigentlich nichts anderes als ein Zusammenhang von Erscheinungen nach Regeln.

Immanuel Kant

Gewidmet meiner lieben Frau Andrea.

Danksagung

Als erstes möchte ich mich bei meinem Hauptbetreuer, Prof. Dr.Ing. Andreas Pfenig bedanken, für die kompetente und umfassende Betreuung. Seine Sachkenntnis und Akribie als „Advocatus Diaboli“ schärfte mir den Sinn für jene Details, deren Beachtung die Arbeit auf wesentlich sichereren Beinen ruhen ließ.

Nicht minder danken möchte ich dem Leiter des Instituts für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, Prof. Dr. Matthäus Siebenhofer, welcher mir auch in schwierigen Abschnitten dieser Arbeit mit Zuspruch und Aufmunterung mehr Unterstützung zukommen ließ, als nach außenhin vielleicht sichtbar war.

Ganz herzlich bedanken möchte ich mich an dieser Stelle auch bei meinem Zweitbegutachter Prof. Dr. Helfried Biernat, der mir in wissenschaftlichen wie auch organisatorischen Belangen immer zur Seite stand.

Einer Person gilt aber wohl ein ganz besonderer Dank: Dr. Thomas Wallek war seit der ersten Stunde ein Begleiter der vorliegenden Arbeit, und er teilt mit mir eine Leidenschaft für dieses Thema, welche unsere Beziehung weit über die wissenschaftliche Arbeit hinaus gedeihen ließ. Die Diskussionen, Rückschläge und Erfolge, welche wir beide durchmachten verwandelten die Arbeitszeit zu einer Zeit intensiven Lernens und großer wissenschaftlicher Befriedigung.

Die vorliegende Dissertation bildet den Abschluss meiner viereinhalbjährigen Tätigkeit am Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik als wissenschaftlicher Assistent. Deshalb sei hier ein ganz herzliches Dankeschön gesagt an die beiden guten Geister, Eveline Schemitsch-Hirmke und Jutta Freissmuth. Ich danke euch für alle organisatorischen Unterstützungen und die gute Zusammenarbeit, aber am meisten bin ich dankbar für euren Frohmut und Humor. Unsere Zusammenarbeit bedeutete mir wesentlich mehr als die bloße Erfüllung der Pflicht.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Die Methode	4
2.1. Die Idee	4
3. Information und Entropie	9
3.1. Einführung	9
3.2. Definition und grundlegende Eigenschaften	12
3.3. Consistency property	15
3.4. Entartung	17
3.5. Zusammengesetzte Systeme	18
3.6. Wahrscheinlichkeitsverteilungen mit maximaler Entropie	25
3.6.1. Würfelbeispiele zur Extremalisierung	26
3.6.2. Systeme mit einer Nebenbedingung	33
3.7. Shannon-Entropie - Thermodynamische Entropie	41
3.7.1. Die Bedeutung des Shannon-Formalismus	44
4. Das ideale Gas	47
4.1. Grundlegendes	47
4.1.1. Kontinuierliche und diskrete Zustände	47
4.1.2. Shannon-Entropie eines Punktteilchens	48
4.1.3. Geschwindigkeits- und Ortszustände	48
4.2. Geschwindigkeitszustände	51
4.3. Ortszustände	59
4.4. Das vollständige Gleichungssystem	61
4.5. Das Kinetische System	65
4.5.1. Die Bestimmung der Besetzungszahlen	68

4.5.2.	Reduktion auf zwei Variablen	69
4.5.3.	Die Bedeutung von q	74
4.5.4.	Besetzungszahlen und Maxwell-Boltzmann-Verteilung	76
4.5.5.	Die kalorische Zustandsgleichung	83
4.5.6.	Die molare Wärmekapazität	83
4.6.	Das potenzielle System	86
4.7.	Die Zustandsgleichung	89
5.	Reale Systeme	90
5.1.	Allgemeine Überlegungen	90
5.2.	Das Gleichungssystem	90
5.2.1.	Kinetisches und potenzielles System	91
5.2.2.	Lösungsweg	92
5.3.	Allgemeine Eigenschaften der Lösung	95
5.3.1.	Die Temperatur	95
5.3.2.	Die thermische Zustandsgleichung	96
5.4.	Strategien zur Modellierung	99
5.4.1.	Volumszellen gleicher Größe	99
5.4.2.	Abstandsmodelle	102
5.4.3.	Volumsmodelle	103
6.	Zusammenfassung	106
	APPENDIX	110
A.	Consistency property	110
B.	Nebenrechnungen zur Extremalisierung	113
B.1.	Berechnung der Wahrscheinlichkeiten des zusammengesetzten Systems	113
B.2.	Extremalisierungsbedingung	114
B.3.	Maximale Shannon-Entropie	116
C.	Methode der Lagrange-Multiplikatoren	119
D.	Satz von Euler für homogene Funktionen	125

E. 1D- und 2D-Entartung	126
F. Polylogarithmus	129
G. Einige Integrale	131
H. 1D- und 2D-Maxwell-Boltzmann-Verteilung	132
Abbildungsverzeichnis	136
Tabellenverzeichnis	138
Literaturverzeichnis	139

Abstract

Equations of state belong to the basic building blocks of chemical engineering. They describe the relations between the thermodynamic variables pressure, temperature and the molar volume of gases and liquids. An outstanding role plays the entropy, which underlies a maximum principle for systems in thermodynamic equilibrium. If entropy is given as function of the state variables internal energy, volume and amount of substance one can deduce from that the thermal and caloric equations of state. In the present thesis a method is introduced, by means of that one can build molecular models of the four state variables entropy, internal energy, volume and amount of substance as functions of a common set of internal variables. These internal variables have the meaning of occupation numbers of energetic states. Maximizing the entropy now yields the desired relation between the state variables and hence the possibility to deduce the equations of state. A key element of the method is the modeling of the entropy by means of the Shannon entropy, known from information theory. It will be shown, how the Shannon entropy can be modeled at a molecular level, and under which assumptions it can be expanded for the whole system and transformed into thermodynamic entropy. The method will be verified at the case of the ideal gas and yields besides the equation of the ideal gas also the correct expressions for the Maxwell-Boltzmann distribution of energy and the specific heat capacity at constant volume and for infinite temperature. The applicability of the method is not limited to the ideal gas, finally possibilities to account for the potential energy of molecules will be discussed.

Kurzfassung

Zustandsgleichungen zählen zu den grundlegenden Bausteinen der Verfahrenstechnik. Sie beschreiben den Zusammenhang zwischen den thermodynamischen Größen Druck, Temperatur, Stoffmenge und Volumen von Gasen und Flüssigkeiten. Eine übergeordnete Rolle spielt die Entropie, welche für Systeme im thermodynamischen Gleichgewicht einem Maximumprinzip unterliegt. Kann die Entropie als Funktion der Zustandsgrößen Druck, innere Energie und Stoffmenge dargestellt werden, können daraus die thermische und die kalorische Zustandsgleichung abgeleitet werden. In der vorliegenden Arbeit wird eine Methode vorgestellt, welche es erlaubt, die vier Größen Entropie, innere Energie, Volumen und Stoffmenge unter Verwendung eines gemeinsamen Satzes von internen Variablen auf molekularer Ebene zu modellieren. Diese Variablen haben die Bedeutung von Besetzungszahlen energetischer Zustände. Die Anwendung der Extremalisierung der Entropie liefert dann den gewünschten Zusammenhang zwischen den Zustandsgrößen und somit die Möglichkeit der Ableitung der Zustandsgleichungen. Ein Schlüsselement der Methode ist die Modellierung der Entropie mit Hilfe des Konzeptes der aus der Informationstheorie bekannten Shannon-Entropie. Es wird gezeigt, wie die Shannon-Entropie auf molekularer Ebene modelliert, und unter welchen Voraussetzungen diese auf das Gesamtsystem erweitert und in die thermodynamische Entropie übergeführt werden kann. Die Methode wird am Beispiel des idealen Gases verifiziert und liefert neben der Idealgasgleichung auch die korrekten Ausdrücke für die Maxwell-Boltzmann-Verteilung der Energie und die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen und unendlich hoher Temperatur. Die Anwendbarkeit der vorgestellten Methode ist nicht auf das ideale Gas beschränkt, es werden abschließend die grundlegenden Möglichkeiten der Berücksichtigung der potenziellen Energie diskutiert.

1. Einleitung

Zu den grundlegenden theoretischen Bausteinen in der Verfahrenstechnik zählen die Zustandsgleichungen. Sie geben Auskunft über das Wechselspiel von Druck, Temperatur, Stoffmenge und Volumen von Gasen und Flüssigkeiten.

Laut Deiters (Deiters, 1999) gibt es in sämtlichen Variationen mehr als 2000 Zustandsgleichungen, und jährlich kommen etwa 50 weitere hinzu. Deiters teilt die Zustandsgleichungen dabei in zwei Kategorien:

- theoretisch begründete Zustandsgleichungen wie z.B die Virialgleichung und
- empirische Zustandsgleichungen

Die empirischen Gleichungen zielen meist darauf ab, eine bestimmte Stoffklasse besser zu beschreiben, als bisher möglich. Dazu werden Parameter eingeführt, welche durch Regression experimenteller Werte bestimmt werden. Bereits durch die Auswahl der zugrundeliegenden experimentellen Werte wird der Gültigkeitsbereich stark auf die dadurch vertretene Stoffklasse beschränkt. Diese Gleichungen beschreiben ihren Anwendungsbereich oftmals wesentlich genauer, haben aber eben den Nachteil eines kleineren Gültigkeitsbereiches.

Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit war zunächst der Ansatz zur Entwicklung verbesserter Zustandsgleichungen mit einem bis dahin nur am *Institut für Grundlagen der Verfahrenstechnik und Anlagentechnik* verfolgten theoretischen Modell. Die dieserart gewonnenen Zustandsgleichungen gehören zu den theoretisch begründeten Zustandsgleichungen. Die Methode beschränkte sich nicht auf eine vorgegebene Stoffklasse, sondern basierte auf einem ganz allgemeinen Ansatz, in dessen Mittelpunkt die Formulierung der Entropie mit Hilfe der Informationstheorie stand. Das Modell wurde in seinen Ideen von Huemer am genannten Institut entwickelt (Huemer, 1996, 2005a,b), und durch die Dissertationen seiner Mitarbeiter Wallek (Wallek, 2001) und Karner (Karner, 2008) in seinen Grundzügen ausgearbeitet. Einfache Zustandsgleichungen wie die Gleichung für das ideale Gas und die Van-der-Waals-Gleichung konnten mit dieser

1. Einleitung

Methode bereits hergeleitet werden, allerdings unter Näherungsannahmen, welche physikalisch schwer argumentierbar sind. Es war klar, dass das Vorgehen im Prinzip richtig und zielführend war, aber noch grundlegende Weiterentwicklungen notwendig waren:

- Die Gleichung des idealen Gases sollte ohne schwer argumentierbare Zusatzannahmen hergeleitet werden.
- Die Wärmekapazität des idealen Gases, welche aus der Modellierung ebenfalls hergeleitet werden kann, muss ebenfalls den exakten und bekannten Wert ergeben.
- Ein zunächst unbeachteter Punkt war, dass das Modell Aussagen über die Energie- bzw. Geschwindigkeitsverteilung macht. Im Falle des idealen Gases sollte dies zur bekannten Maxwell-Boltzmann-Verteilung der Energien bzw. Geschwindigkeiten übergehen. Diese Anforderung wurde vom früheren Modell nicht erfüllt.
- Um die Methode auch auf reale Gase erweitern zu können, muss klar hervorgehen, wie intermolekulare Wechselwirkungen einzubringen sind.

Trotz dieser Mängel zeigten die ausgearbeiteten Modelle klar, wie die Modellierung durchzuführen war und dass sie im Prinzip auch funktionierte.

Die gewählte Strategie der vorliegenden Arbeit war nun, das bestehende Modell genau auf die Schwächen in ihren Aussagen für das ideale Gas zu untersuchen. Die allgemein bekannten und anerkannten Eigenschaften des idealen Gases wie seine Zustandsgleichung, die Wärmekapazität und die Maxwell-Boltzmann-Verteilung der Energien müssten direkt aus dessen Modellierung ohne Zusatzannahmen, die über die Definition des idealen Gases hinausgehen, ableitbar sein. Die Bedeutung des idealen Gases liegt also darin, dass es ein notwendiges (wenn auch nicht hinreichendes) Kriterium für die allgemeine Anwendbarkeit der Modellierungsmethode darstellt. Es war dazu notwendig, die grundlegenden Beziehungen völlig neu herzuleiten und darzustellen, was defacto zu einer gänzlich anderen, ja klareren Interpretation der zu berücksichtigenden Thematik geführt hat.

Im Zuge der Arbeiten hat sich nun herausgestellt, dass der wesentliche Aspekt das Verständnis und die diskrete Modellierung der Zustandsgröße *Entropie* ist. Das Verständnis basiert dabei auf den Erkenntnissen der Informationstheorie, wie sie ursprünglich von Shannon ([Shannon, 1948](#)) und Jaynes ([Jaynes, 1957a,b](#)) formuliert und ausgearbeitet wurde. Während des Abschlusses der vorliegenden Dissertation konnte das

verbesserte Modell von Wallek bereits erfolgreich zur Beschreibung von 2-Komponenten Gittermodellen für kondensierte Phasen angewandt werden.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, die Methode am Beispiel des idealen Gases zu entwickeln und mathematisch stringent zu formulieren. Darüberhinaus soll auch dargestellt werden, wie die Methode prinzipiell auf reale Gase und Mehrkomponentensysteme anzuwenden ist.

Ein weiterer bedeutsamer Aspekt liegt im Begriff „Interpretationsmöglichkeiten“ im Titel der Dissertation verborgen: dieser soll andeuten, dass die hier entwickelte Formulierung der Entropie interessante und zum Teil neue Sichtweisen auf diese physikalische Größe gibt und Möglichkeiten bietet, das Extremalprinzip und den zweiten Hauptsatz aus Sicht der Informationstheorie zu deuten.

In Kapitel 2 wird die grundlegende Idee der Methode vorgestellt. Kapitel 3 gibt eine detaillierte Einführung in die Informationstheorie und diskutiert die Eigenschaften der Shannon-Entropie zusammengesetzter Systeme. Kapitel 4 wendet die Methode der diskreten Modellierung am Fall des idealen Gases an. Dabei wird nicht nur die Zustandsgleichung abgeleitet, sondern es werden auch die Maxwell-Boltzmann-Verteilung der Energie und die spezifische Wärmekapazität C_V bei unendlich hoher Temperatur hergeleitet. Diese beiden Teilergebnisse können als Verifizierung der Methode angesehen werden. Kapitel 5 liefert den Übergang zur Beschreibung realer Gase unter Berücksichtigung der potenziellen Energie. Es werden allgemein gültige Beziehungen für die Herleitung thermischer Zustandsgleichungen entwickelt, und grundlegende Methoden der Modellierung der potenziellen Energie und des Volumens angesprochen. Kapitel 6 fasst die Ergebnisse nochmals zusammen.

2. Die Methode

2.1. Die Idee

Ausgangspunkt der Methode ist die Gibbs'sche Fundamentalgleichung in der Form

$$S = f(U, V, N) \quad (2.1)$$

Dabei ist S die Entropie des Systems, U die innere Energie, V das Volumen und N die Teilchenzahl. In der vorliegenden Arbeit werden fast durchwegs extensive Größen benutzt, welche in Großbuchstaben geschrieben werden. Zum Unterschied zu anderen Darstellungen wird hier mit N nicht die Stoffmenge z.B. in mol, sondern die Teilchenzahl bezeichnet.

Gl. (2.1) besagt, dass die Entropie eine Funktion der drei Größen innere Energie, Volumen und Teilchenzahl ist. Sie gibt aber in dieser Form nicht den expliziten Ausdruck an, sondern betont quasi nur den Zusammenhang zwischen diesen vier thermodynamischen Variablen. Das grundlegende Ziel besteht nun im Auffinden des expliziten Zusammenhanges

$$S = S(U, V, N) \quad (2.2)$$

Die Kenntnis dieser Funktion kann dann durch Anwenden der bekannten Zusammenhänge der Gibbs'schen Thermodynamik

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{1}{T} \quad (2.3)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} = \frac{P}{T} \quad (2.4)$$

dazu benutzt werden, die kalorische und die thermische Zustandsgleichung abzuleiten,

2. Die Methode

wobei mit P der Systemdruck und mit T die Systemtemperatur eingeführt werden: Gl. (2.3) und Gl. (2.1) kombiniert ergeben die kalorische Zustandsgleichung in der Form

$$F(U, V, N, T) = 0 \quad (2.5)$$

Durch zusätzliche Anwendung von Gl. (2.4) erhält man schließlich auch die thermische Zustandsgleichung

$$F(P, V, N, T) = 0 \quad (2.6)$$

Allerdings ist der Zusammenhang zwischen den vier Größen in der vorliegenden Form streng genommen nicht eindeutig: Systeme, welche sich nicht im thermodynamischen Gleichgewichtszustand befinden, haben einen anderen (kleineren) Entropiewert, auch wenn die unabhängigen Variablen U , V und N in Gl. (2.2) die gleichen Werte haben. Jedoch, und das ist eine der Grundaussagen des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik, strebt ein solches System mit der Zeit einem Gleichgewichtszustand zu, dessen Charakteristikum es ist, unter allen möglichen Zuständen bei gegebenen Werten für die „Nebenbedingungen“ U , V und N den größten Wert für die Entropie zu besitzen. In Gl. (2.2) und im weiteren Verlauf dieser Arbeit ist, wenn nicht ausdrücklich anders betont, immer dieser Maximumwert der Entropie gemeint. Dieses Maximum ist eindeutig, und die Gibbs'sche Fundamentalgleichung ist in diesem Sinne tatsächlich eine eindeutige Funktion:

$$S_{max} = S(U, V, N) \quad (2.7)$$

Die Idee, den gesuchten Zusammenhang (2.2) bzw. (2.7) herzuleiten, besteht darin, die vier Funktionen S , U , V und N durch ein gemeinsames Basisset von mikroskopischen „internen“ Variablen x_i darzustellen:

$$N = N(x_i) \quad (2.8)$$

$$U = U(x_i) \quad (2.9)$$

$$V = V(x_i) \quad (2.10)$$

$$S = S(x_i) \quad (2.11)$$

2. Die Methode

Dann sind die x_i so zu bestimmen, dass sie die Entropie (2.11) maximieren unter Berücksichtigung der gegebenen Nebenbedingungen (2.8), (2.9) und (2.10). Das mathematische Verfahren um dieses Variationsproblem zu lösen ist die Methode der Lagrange-Multiplikatoren. Daraus ergibt sich schließlich der gesuchte Zusammenhang

$$S = \max S(x_i) = S(U(x_{max,i}), V(x_{max,i}), N(x_{max,i}))$$

wobei mit $x_{max,i}$ jene Variablenwerte sind, welche die Entropie eben maximieren. Die Wahl geeigneter interner Variablen x_i , welche die vier thermodynamischen Funktionen verknüpfen, ist entscheidend für eine plausible und einfache Modellierung.

Die molekulare Modellierung von innerer Energie, Systemvolumen und Teilchenzahl kann man sich leicht vorstellen, da diese Größen auch als teilchenspezifische physikalische Größen existieren. Die Entropie hingegen ist keine teilchenspezifische Größe, sie tritt offensichtlich nur bei Vielkörpersystemen auf. Die Entropie ist in der chemischen Thermodynamik definiert durch

$$dS \equiv \frac{dQ_{rev}}{T}$$

wobei dQ_{rev} als die Änderung der Wärmemenge bei reversibler Durchführung des betrachteten Prozesses aufzufassen ist. Eine mikroskopische Modellierung ist in diesem Bilde nur schwer vorstellbar, da diese Größe gedanklich auch eines Prozesses bedarf, um die Reversibilität sicherzustellen.

Einen komplett anderen Zugang zur Größe Entropie, welcher, wie später gezeigt wird, auch deren teilchenspezifische Formulierung und Interpretation ermöglicht, liefern die fundamentalen Arbeiten von Shannon ([Shannon, 1948](#)) und Jaynes ([Jaynes, 1957a,b](#)). Shannon führt in seiner Arbeit einen neuen Entropiebegriff ein, der in seiner ursprünglichen Arbeit zur Beurteilung von Informationsübertragungen bei Telegraphenleitungen diente. Jaynes hat in seinen Arbeiten dargestellt, dass Shannons Entropie alle notwendigen Eigenschaften der thermodynamischen Entropie aufweist. In dieser Arbeit wird daher die Shannonsche Entropie zur mikroskopischen Modellierung der thermodynamischen Entropie verwendet.

Ein weiterer wesentlicher Aspekt der Shannonschen Entropie ist ihre rein auf Wahrscheinlichkeiten gegründete Darstellung, was dem Wesen der statistischen Physik nahekommt. Allerdings ist sie nicht mehr gebunden an die „klassischen“ Einheiten Wärme

und Temperatur, sondern ist eine dimensionslose Größe, was dem statistischen Aspekt von Vielteilchensystemen gerechter wird als eine Größe, welche in Energie- und Temperatureinheiten gegeben ist. Die Größe „Entropie“ ist dadurch wesentlich einfacher verstehbar, als die von Clausius eingeführte Größe $\frac{dQ_{rev}}{T}$, welche zur Beschreibung von Wärme-Kraft-Prozessen eingeführt wurde. Der Konvertierungsfaktor, welcher zwischen der Shannonschen und der thermodynamischen Entropie vermittelt, ist die Boltzmannkonstante k_B .

Im folgenden Kapitel werden die Grundlagen der Informationstheorie anhand des zentralen Begriffes der Shannon-Entropie eingeführt und ihre mathematischen Eigenschaften durchleuchtet, soweit sie für die vorliegende Arbeit von Bedeutung sind. Die Shannon-Entropie ist eine Messgröße für statistische Systeme, welche rein formal durch ihre Wahrscheinlichkeitsverteilung definiert sind, also durch Zahlen, welche die Wahrscheinlichkeiten angeben, dass sich das System in einem seiner möglichen Zustände befindet. Das einfachste Beispiel eines solchen Systems ist eine geworfene Münze, welche sich in zwei Zuständen befinden kann: Kopf oder Zahl. Ein weiteres System ist der Würfel mit seinen sechs möglichen Zuständen. Er dient im folgenden Kapitel als leicht verständliches System, an welchem die Eigenschaften studiert werden können. Das Ziel ist aber die Beschreibung von physikalischen Vielteilchensystemen, bestehend aus einer großen Anzahl von Atomen und Molekülen, deren Eigenschaften ihre kinetischen Energien und ihre intermolekularen Wechselwirkungen sind. Das folgende Kapitel hat auch die Aufgabe, die Eigenschaften von den leichter verständlichen Würfelsystemen auf physikalische System zu übertragen. Dabei werden die physikalischen Teilchen zunächst als Würfel gedacht, und ein Vielteilchensystem als ein System, welches aus vielen Würfeln besteht. [Abbildung 2.1](#) soll den Zusammenhang zwischen den beiden Bildern verdeutlichen.

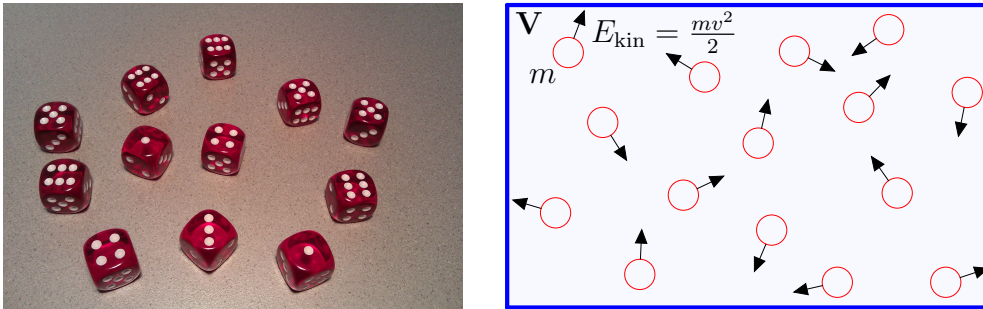


Abbildung 2.1. Schema von statistischen Systemen: Würfelbild und Teilchenbild

Die zentralen Fragen welche zu klären sind, sind jene nach den möglichen Zuständen von physikalischen Teilchen und deren Formulierung.

3. Information und Entropie

3.1. Einführung

In seiner grundlegenden Arbeit *A Mathematical Theory of Communication* (Shannon, 1948) beschäftigt sich Shannon mit mathematischen Aspekten der Kommunikation, der Übertragung von Information z.B. mittels Telegraphenleitungen. Sein Interesse galt einer Messgröße, welche die transportierte Information misst:

Suppose we have a set of possible events whose probabilities of occurrence are p_1, p_2, \dots, p_n . These probabilities are known but that is all we know concerning which event will occur. Can we find a measure of how much „choice“ is involved in the selection of the event or how uncertain we are of the outcome?

Shannon zeigt, dass die Größe

$$H = -K \sum_{i=1}^m p_i \log p_i \quad (3.1)$$

die Anforderungen an die gesuchte Messgröße erfüllt. Dabei ist K eine positive Konstante und die p_i sind die Wahrscheinlichkeiten, mit denen die Ereignisse eintreten können. Die Summation erfolgt über alle möglichen m Ereignisse. Die Basis des Logarithmus ist wegen

$$\log_b x = \log_b a \cdot \log_a x$$

beliebig wählbar, da der Faktor $\log_b a$ ebenfalls nur in die Konstante K in (3.1) einfließt. Meist wird der natürliche Logarithmus gewählt und die Konstante eins gesetzt. Shannon weist darauf hin, dass H der Entropie entspricht, wie sie in der statistischen Mechanik z.B. von Tolman (Tolman, 1938) definiert wird. Dabei sind die p_i die Wahrscheinlichkeiten des betrachteten Systems, sich in Zelle i des Phasenraumes zu befinden. H entspricht damit auch der gleichnamigen Größe in Boltzmanns H-Theorem.

Ein einfaches Beispiel eines fairen Würfels soll zunächst genügen, einen flüchtigen Eindruck von Shannons „Maß für die Unsicherheit“ zu bekommen. Mit „fair“ ist gemeint, dass alle Seiten des Würfels vollkommen gleich und ihr Eintreten bei einem Wurf somit gleich wahrscheinlich sind. Der Grund, warum man einen Würfel mit dieser Eigenschaft als *fair* bezeichnet, liegt darin, dass es keine Zusatzinformation gibt, welche im Zuge eines Spieles einem der Spieler einen Vorteil verschaffen könnte, wenn diese ihm bekannt wäre. Anders die Situation bei einem unfairen Würfel. Wenn ein Spieler weiß, dass z.B. das Ereignis „drei“ öfter vorkommt als das Ereignis „zwei“, dann kann er dieses Wissen für sich nutzen und wird bei wiederholtem Spielen einen Vorteil für sich verbuchen können. Der Würfel selbst verhält sich allen Spielern gegenüber immer gleich, aber nur der faire Würfel stellt sicher, dass sich kein Spieler durch zusätzliches Wissen über dessen Beschaffenheit einen Vorteil verschaffen kann.

Eine Bemerkung Für die meisten Beispiele ist die Fairness des Würfels keine entscheidende Eigenschaft. Sie hat aber zwei Vorteile:

- erstens ist damit die Wahrscheinlichkeitsverteilung genau bekannt und muss nicht gesondert festgelegt werden (vergleiche (3.17) und (3.20)).
- zweitens sind Berechnungen oftmals einfacher wegen der noch herzuleitenden Regelnregel (3.15).

Für die Beispiele genügen diese Vereinfachungen oftmals, da sie ja nur einen bestimmten Aspekt verdeutlichen sollen.

Beispiel Gegeben sei ein fairer 8-seitiger Würfel. Da das Eintreten der acht möglichen Zustände voraussetzungsgemäß gleich wahrscheinlich ist, ist die dazugehörige Wahrscheinlichkeitsverteilung gegeben durch:

$$\bar{p} = \{p_1, p_2, \dots, p_8\} = \left\{ \frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \dots, \frac{1}{8} \right\} \quad (3.2)$$

Für die Berechnung von H gemäß Gl. (3.1) wird hier der Logarithmus zur Basis zwei verwendet, und die Konstante $K = 1$ gesetzt:

$$H_8 = - \sum_{i=1}^8 \frac{1}{8} \log_2 \frac{1}{8} \quad (3.3)$$

$$= -8 \left(\frac{1}{8} \log_2 \frac{1}{8} \right) \quad (3.4)$$

$$= -\log_2 \frac{1}{8} = \log_2 8 = 3 \quad (3.5)$$

Dieses Ergebnis ist auch die Antwort auf die Frage:

Wie viele bits (binary digits) werden benötigt, um 8 verschiedene Zustände darzustellen?

Die Anzahl der benötigten bits ist klarerweise ebenfalls $\log_2 8 = 3$. Die Basis *Zwei* des Logarithmus ist im Falle der binären Darstellung der 8 Zustände offensichtlich die geeignete Basis. Ebenso ist für dezimale Darstellungen von Zuständen, wie z.B. die Nummerierung von Häusern in einem Ort die Basis *Zehn* eine plausible Wahl. Um 100 Häuser unterscheiden zu können werden demnach $\log_{10} 100 = 2$ dezimale Ziffern benötigt. Jede Ziffer kann die Werte $0 \dots 9$ darstellen. Es ist klar, dass für den Bereich von $101 \dots 1000$ Häusern drei Ziffern benötigt werden. Die Definition von H gemäß Gl. (3.1) erlaubt aber auch die Unterscheidung unter diesen Möglichkeiten, da sie nicht an die ganzen Zahlen gebunden ist. Deshalb ist auch die Verwendung des natürlichen Logarithmus' zur Basis e gleich geeignet wie jede andere Basis, auch wenn die direkte ganzzahlige Interpretation wie in den beiden Beispielen nicht mehr möglich ist.

Die in Gleichung (3.1) definierte Größe H wird oft einfach „Entropie“ genannt, oder wegen ihres Bezuges zur Informationstheorie als „Information“. [Ben-Naim \(2008a,b\)](#) bezeichnet die Größe als „Missing Information“ (MI), aus Sicht desjenigen, der diese Information eben nicht besitzt. In dieser Arbeit wird für H der Begriff „Shannon-Entropie“ verwendet, um einerseits die große Affinität zur thermodynamischen Entropie zu betonen, andererseits aber, um sie davon streng zu unterscheiden.

Dies soll für einen ersten Eindruck genügen. Später wird die Frage der Interpretation noch einmal aufgegriffen, um den Übergang zu physikalischen Vielteilchensystemen vollziehen zu können. Zunächst aber soll Shannons Entropie nochmals klar definiert und ihre mathematischen Eigenschaften dargestellt werden.

3.2. Definition und grundlegende Eigenschaften

Definition Gegeben sei eine diskrete Wahrscheinlichkeitsverteilung \bar{p} aus m Elementarereignissen, d.h. eine Menge von m Zahlen

$$\bar{p} = \{p_i\} = \{p_1, p_2, \dots, p_m\}, \quad (3.6)$$

mit

$$p_i \geq 0 \quad \forall i \quad (3.7)$$

$$\sum_{i=1}^m p_i = 1 \quad (3.8)$$

Die p_i sind die Wahrscheinlichkeiten des Systems, den Zustand i anzunehmen. Der Wertebereich ist also durch

$$0 \leq p_i \leq 1 \quad (3.9)$$

gegeben, wobei 0 das unmögliche Ereignis und 1 das sichere Ereignis kennzeichnet. Gl. (3.8) ist die Normierungsbedingung und bedeutet, dass eines der möglichen Ereignisse eintreten **muss**. Die Shannon-Entropie H dieser Wahrscheinlichkeitsverteilung ist:

$$H = - \sum_{i=1}^m p_i \ln p_i \quad (3.10)$$

Gemäß der Regel von de L'Hospital gilt

$$\lim_{p_i \rightarrow 0} \{p_i \ln p_i\} = 0, \quad (3.11)$$

womit die Funktion auch im Ursprung stetig bleibt.

Die Shannon-Entropie hat einige interessante Eigenschaften, welche z.B. bei [Guiasu und Shenitzer \(1985\)](#) sehr gut dargestellt sind. Darstellungen aus ergänzenden Blickwinkeln finden sich auch bei [Ben-Naim \(2008a\)](#), [Ben-Naim \(2008b\)](#), [Kapur \(1992\)](#) und [Kapur \(1989\)](#). Hier soll eine kleine Auswahl jener Eigenschaften hervorgehoben werden, welche für das Verständnis der vorliegenden Arbeit von besonderer Bedeutung sind:

1. Die Shannon-Entropie ist eine nichtnegative Größe:

$$H(\bar{p}) \geq 0 \quad (3.12)$$

Dies folgt unmittelbar aus dem Wertebereich der p_i (3.9): deshalb ist $p_i \geq 0$ und $\ln p_i \leq 0$.

2. Hinzufügen von unmöglichen Ereignissen ($p_i = 0$) zu einer gegebenen Wahrscheinlichkeitsverteilung ändert wegen (3.11) die Shannon-Entropie nicht:

$$H(p_1, p_2, \dots, p_m) = H(p_1, p_2, \dots, p_m, 0) \quad (3.13)$$

3. Die Shannon-Entropie eines sicheren Ereignisses ist null:

$$H(\overline{p_{\text{sicher}}}) = 0 \quad (3.14)$$

Mit einem sicheren Ereignis ist genau genommen eine Wahrscheinlichkeitsverteilung gemeint, welche das Eintreten eines Elementes i mit Sicherheit voraussagt. Dessen Wahrscheinlichkeit ist $p_i = 1$, womit wegen der Normierungsbedingung (3.8) alle anderen Wahrscheinlichkeiten null sein müssen:

$$\overline{p_{\text{sicher}}} = \{0, \dots, 0, 1, 0, \dots, 0\} .$$

4. Im Falle von gleichverteilten Ereignissen mit

$$p_i = \frac{1}{m}, \quad i = 1, \dots, m$$

gilt:

$$H_{\text{gleichverteilt}} = \ln m \quad (3.15)$$

Dies folgt unmittelbar durch Einsetzen von $p_i = \frac{1}{m}$ in die Definition (3.10)

5. Unter allen Wahrscheinlichkeitsverteilungen mit einer gegebenen Anzahl m von Ele-

mentarereignissen hat die Gleichverteilung die höchste Shannon-Entropie:

$$H(p_1, \dots, p_m) \leq H\left(\frac{1}{m}, \dots, \frac{1}{m}\right) \quad (3.16)$$

Das Gleichheitszeichen gilt nur für den Fall der Gleichverteilung

$$p_i = \frac{1}{m}, \quad i = 1, \dots, m.$$

Der Beweis erfolgt in Abschnitt 3.6.

Am Beispiel eines fairen 6-seitigen Würfels lassen sich die beiden letztgenannten Eigenschaften leicht veranschaulichen. Die entsprechende Wahrscheinlichkeitsverteilung ist also

$$\overline{p_{\text{fair}}} = \left\{ \frac{1}{6}, \frac{1}{6}, \frac{1}{6}, \frac{1}{6}, \frac{1}{6}, \frac{1}{6} \right\} \quad (3.17)$$

Die Shannon-Entropie dieses Würfels ist gegeben durch

$$H_{\text{fair}} = - \sum_{i=1}^6 \frac{1}{6} \ln \frac{1}{6} \quad (3.18)$$

$$= -6 \left(\frac{1}{6} \ln \frac{1}{6} \right) \quad (3.19)$$

$$= - \ln \frac{1}{6} = \ln 6 = 1.79176 \quad (3.20)$$

Ein unfairen Würfel könnte abweichende Eigenschaften haben, z.B.

$$p_1 = \frac{1}{12}, p_2 = p_3 = p_4 = p_5 = \frac{1}{6}, p_6 = \frac{3}{12}. \quad (3.21)$$

Die Wahrscheinlichkeit des Ereignisses „Sechs“ wäre also dreimal so hoch wie der Wurf der gegenüberliegenden „Eins“. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung und die Shannon-Entropie dieses Würfels lauten nun:

$$\overline{p_{\text{unfair}}} = \left\{ \frac{1}{12}, \frac{1}{6}, \frac{1}{6}, \frac{1}{6}, \frac{1}{6}, \frac{3}{12} \right\} \quad (3.22)$$

$$H_{\text{unfair}} = - \frac{1}{12} \ln \frac{1}{12} - \frac{1}{4} \ln \frac{1}{4} - \frac{3}{12} \ln \frac{3}{12} = 1.748 < H_{\text{fair}} = 1.792 \quad (3.23)$$

Die Shannon-Entropie des unfairen Würfels ist also kleiner als jene des fairen Würfels (3.20).

3.3. Consistency property

Die *consistency property* ist genau genommen eine Rechenregel, welche es erlaubt, die Shannon-Entropie eines Systems durch die Shannon-Entropie von Wahrscheinlichkeitsverteilungen auszudrücken, welche sich aus dem Zusammenfassen von Elementarereignissen zu sich gegenseitig ausschließenden Gruppen ergeben. Die Rechenvorschrift wird zunächst am Beispiel des Würfels dargestellt, und anschließend allgemein formuliert.

Sei \bar{p} die Wahrscheinlichkeitsverteilung des fairen Würfels, also

$$\bar{p} = \{p_1, \dots, p_6\} = \left\{ \frac{1}{6}, \frac{1}{6}, \frac{1}{6}, \frac{1}{6}, \frac{1}{6}, \frac{1}{6} \right\}. \quad (3.24)$$

Nun werden die möglichen Ereignisse zu verschiedenen (aber sich untereinander ausschließenden) Gruppen zusammengefasst:

- Gruppe 1: Ereignis „Eins“
- Gruppe 2: Ereignisse „Zwei“ und „Drei“
- Gruppe 3: Ereignisse „Vier“, „Fünf“ und „Sechs“

Die Wahrscheinlichkeit w_k des Eintretens eines Ereignisses aus der Gruppe k ist die Summe der Elementarereignisse der betreffenden Gruppe, also:

$$w_1 = p_1 \quad (3.25)$$

$$w_2 = p_2 + p_3 \quad (3.26)$$

$$w_3 = p_4 + p_5 + p_6 \quad (3.27)$$

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung \bar{w} für das Eintreten einer dieser Gruppen und ihre

Shannon-Entropie sind dann:

$$\bar{w} = \{w_1, w_2, w_3\} = \left\{\frac{1}{6}, \frac{2}{6}, \frac{3}{6}\right\} \quad (3.28)$$

$$H(\bar{w}) = -\frac{1}{6} \ln \frac{1}{6} - \frac{1}{3} \ln \frac{1}{3} - \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} \quad (3.29)$$

$$= 1.01140 \quad (3.30)$$

Es gilt nun:

$$H(\bar{p}) = H(\bar{w}) + \sum_{k=1}^g w_k H(\bar{w}_k) \quad (3.31)$$

Die Summation auf der rechten Seite ist über alle g Gruppen durchzuführen, im Würfelbeispiel: $g = 3$. Dabei ist $H(\bar{p})$ die gesuchte und bereits aus (3.20) bekannte Shannon-Entropie des Würfels. \bar{w}_k ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Gruppe k und $H(\bar{w}_k)$ ist die Shannon-Entropie dieser Gruppe. Da die w_k die Wahrscheinlichkeiten der Gruppen angeben, stellt der Summenterm auf der rechten Seite von Gl. (3.31) den Mittelwert der einzelnen Gruppenentropien dar. Bei der Darstellung der Wahrscheinlichkeitsverteilung einer Gruppe ist die Normierung zu beachten. Diese ergibt sich aus den Einzelwahrscheinlichkeiten der Gruppenmitglieder geteilt durch deren Summe:

$$\bar{w}_1 = \left\{\frac{p_1}{w_1}\right\} = \{1\} \quad (3.32)$$

$$\bar{w}_2 = \left\{\frac{p_2}{w_2}, \frac{p_3}{w_2}\right\} = \left\{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\} \quad (3.33)$$

$$\bar{w}_3 = \left\{\frac{p_4}{w_3}, \frac{p_5}{w_3}, \frac{p_6}{w_3}\right\} = \left\{\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}\right\} \quad (3.34)$$

Die dazugehörigen Entropien und der Mittelwert der Gruppenentropien sind:

$$H_{\bar{w}_1} = 0 \quad (3.35)$$

$$H_{\bar{w}_2} = 0.693147 \quad (3.36)$$

$$H_{\bar{w}_3} = 1.09861 \quad (3.37)$$

$$\sum w_k H(\bar{w}_k) = \frac{1}{6} \cdot 0 + \frac{2}{6} \cdot 0.693147 + \frac{3}{6} \cdot 1.09861 = 0.780354 \quad (3.38)$$

Damit ergibt sich insgesamt gemäß Gl. (3.31):

$$H(\bar{p}) = 1.01140 + 0.780354 = 1.79175 \quad (3.39)$$

also der gleiche ursprünglich berechnete Wert für den fairen Würfel, Gl. (3.20).

Gleichung (3.31) wird als „consistency property“ bezeichnet. Die strenge mathematische Herleitung findet sich in Appendix A.

3.4. Entartung

Ein Spezialfall der consistency property ist, wenn alle Elementarereignisse innerhalb jeder Gruppe gleichwahrscheinlich sind. Dann muss wegen der Normierung gelten:

$$w_k = \frac{1}{g_k}, \quad k = 1 \dots g \quad (3.40)$$

wobei g_k die Anzahl der Elementarereignisse in der Gruppe k darstellt und g die Anzahl der Gruppen ist. Die Shannon-Entropie der Gruppe k ist dann wegen (3.15):

$$H(\bar{w}_k) = \ln g_k \quad (3.41)$$

Setzt man Gl. (3.41) in Gl. (A.5) ein, erhält man:

$$H(\bar{p}) = H(\bar{w}) + \sum_{k=1}^g w_k H(\bar{w}_k) \quad (3.42)$$

$$= - \sum_{k=1}^g w_k \ln w_k + \sum_{k=1}^g w_k \ln g_k, \quad (3.43)$$

somit schließlich:

$$\boxed{H(\bar{p}) = - \sum_{k=1}^g w_k \ln \frac{w_k}{g_k}} \quad (3.44)$$

Gl. (3.44) kann benutzt werden, wenn die Klassenwahrscheinlichkeiten und die Anzahl der Zustände in jeder Klasse bekannt sind.

In der Physik werden oftmals verschiedene Zustände, welche einen gemeinsamen

Aspekt haben (z.B. dieselbe Energie) als „entartet“ bezeichnet. In diesem Sinne wird hier g_k als Entartungsfaktor bezeichnet. Im Beispiel des Würfels im letzten Abschnitt sind die Gruppenwahrscheinlichkeiten gegeben durch

$$\{w_k\} = \left\{ \frac{1}{6}, \frac{2}{6}, \frac{3}{6} \right\}$$

(vgl. mit Gl. (3.28)). Die Werte g_k sind gegeben durch

$$g_k = 1, 2, 3 .$$

Eingesetzt in Gl. (3.44) ergibt:

$$H(\bar{p}) = -\frac{1}{6} \ln \frac{1}{6} - \frac{2}{6} \ln \frac{2}{6} - \frac{3}{6} \ln \frac{3}{6} = -\ln \frac{1}{6} = \ln 6 , \quad (3.45)$$

also wiederum die Shannon-Entropie des fairen Würfels. Auf die Fairnes des Würfels kommt es in diesem Beispiel allerdings nicht an.

3.5. Zusammengesetzte Systeme

Bisher wurde die Shannon-Entropie z.B. des Systems „Würfel“ berechnet unter der Kenntnis dessen Wahrscheinlichkeitsverteilung. In diesem Abschnitt soll die Shannon-Entropie von Systemen untersucht werden, welche sich aus mehreren Einzelsystemen zusammensetzen, im Würfelbild also Systeme mehrerer Würfel. Im Teilchenbild entsprechen diese Systeme Vielteilchensystemen, welchen das eigentliche Interesse gilt.

Alles bisher Gesagte gilt für beliebige Systeme, also auch für zusammengesetzte Systeme beliebiger Größe. Entscheidend für die Berechnung der Shannon-Entropie ist immer die Wahrscheinlichkeitsverteilung für die möglichen Zustände des betrachteten Systems. Bei zusammengesetzten Systemen müssen die möglichen Zustände des Gesamtsystems berücksichtigt werden. Die interessierende Frage in diesem Abschnitt ist aber, ob und unter welchen Voraussetzungen die Wahrscheinlichkeitsverteilung, und damit die Shannon-Entropie des Gesamtsystems, aus den Wahrscheinlichkeitsverteilungen der Einzelsysteme berechenbar ist. Übertragen auf das Teilchensystem bedeutet das: Ist es möglich, die Shannon-Entropie eines Vielteilchensystems aus der Wahrscheinlichkeitsverteilung der Zustände der Einzelteilchen zu berechnen. Für Einkomponentensysteme

wäre dann die Kenntnis der Wahrscheinlichkeitsverteilung der Zustände eines einzigen Teilchens ausreichend, um die Shannon-Entropie des Gesamtsystems zu bestimmen. Unter Teilchenzuständen werden hier die Zustände im Sinne der klassischen Mechanik verstanden, und nicht etwa die quantenmechanischen Zustände eines Teilchens. Alle hier betrachteten Teilchen mögen sich in ihrem Grundzustand befinden. Die Anwendung der hier vorgestellten Methode ist deshalb aber nicht auf klassische System beschränkt.

Der Zustand eines zusammengesetzten Systems ist gegeben durch die Zustände der Einzelsysteme. Betrachtet man beispielsweise ein 2-Würfelsystem, so kann dieses offensichtlich 36 verschiedene Zustände annehmen, entsprechend den 36 möglichen Kombinationen der beiden einzelnen Würfel:

(1, 1)	(1, 2)	(1, 3)	(1, 4)	(1, 5)	(1, 6)
(2, 1)	(2, 2)	(2, 3)	(2, 4)	(2, 5)	(2, 6)
(3, 1)	(3, 2)	(3, 3)	(3, 4)	(3, 5)	(3, 6)
(4, 1)	(4, 2)	(4, 3)	(4, 4)	(4, 5)	(4, 6)
(5, 1)	(5, 2)	(5, 3)	(5, 4)	(5, 5)	(5, 6)
(6, 1)	(6, 2)	(6, 3)	(6, 4)	(6, 5)	(6, 6)

Eine Bemerkung Im bisherigen Sprachgebrauch wurde mit p_i die Wahrscheinlichkeit bezeichnet, dass sich das System im Zustand i befindet. Im Würfelbild bedeutet das, dass der Würfel eine bestimmte Augenzahl zeigt. Das macht in diesem Beispiel nur Sinn, wenn er auch gewürfelt wurde. Man kann auch sagen, dass p_i die Wahrscheinlichkeit des Wurfes einer bestimmten Augenzahl ist, oder ganz allgemein des Eintreffens des Ereignisses i .

Sei A das Ereignis, dass der erste Würfel bei einem Wurf eine 3 zeigt und $p(A)$ die Wahrscheinlichkeit für dieses Ereignis. B sei das Ereignis, dass der zweite Würfel bei einem Wurf eine 5 zeigt, und $p(B)$ die Wahrscheinlichkeit für dieses Ereignis. Mit $A \cdot B$ werde das Ereignis bezeichnet, dass bei gleichzeitigem Wurf beide Ereignisse eintreten, dass also der erste Würfel eine 3 zeigt **und** der zweite Würfel eine 5 zeigt. $p(A \cdot B)$ ist die Wahrscheinlichkeit für dieses zusammengesetzte Ereignis. Gemäß den Gesetzen der Wahrscheinlichkeitsrechnung gilt:

$$p(A \cdot B) = p(A/B) \cdot p(B) \tag{3.46}$$

Dabei bedeutet $p(A/B)$ die bedingte Wahrscheinlichkeit für das Ereignis A , wenn be-

kannt ist, dass B eingetreten ist. Im Beispiel also die Wahrscheinlichkeit dass der erste Würfel eine 3 zeigt, wenn bereits bekannt ist, dass der zweite Würfel eine 5 zeigt. Bei einem üblichen Würfelspiel wird das Ergebnis des zweiten Würfels keinen Einfluss auf das Ergebnis des ersten Würfels haben, und es gilt:

$$p(A/B) = p(A) \quad (3.47)$$

$$\Rightarrow p(A \cdot B) = p(A) \cdot p(B) \quad (3.48)$$

Die zusammengesetzte Wahrscheinlichkeit ist also das Produkt der Einzelwahrscheinlichkeiten. Ereignisse, für welche Gl. (3.47) oder (3.48) gilt, werden als unabhängige Ereignisse bezeichnet. Übersetzt in den Terminus „Zustände“ spricht man von den unabhängigen Zuständen A und B. Wenn die Unabhängigkeit zwischen allen möglichen Ereignissen zweier Einzelsysteme besteht, dann sind die beiden Einzelsysteme unabhängig! Im Zuge eines gewöhnlichen Würfelspieles kann das durchaus angenommen werden. Zwar existieren Wechselwirkungen zwischen den beiden Würfeln, denn sie berühren sich ja im Verlauf des Würfels durchaus. Allerdings wird kein spezielles Ereignis dadurch bevorzugt oder benachteiligt.

Beispiel: Zwei unabhängige, faire Würfel Bei zwei unabhängigen, fairen Würfeln ergibt sich, da alle $p_i = \frac{1}{6}$ für beide Würfel sind, dass die 36 möglichen Ergebnisse des zusammengesetzten Wurfes jeweils die Wahrscheinlichkeit $\frac{1}{36}$ haben. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung des fairen 2-Würfelsystems ist somit ebenfalls gleichverteilt, und die Shannon-Entropie ist:

$$H_{2 \text{ faire Würfel}} = - \sum_{i=1}^{36} \frac{1}{36} \ln \frac{1}{36} \quad (3.49)$$

$$= \ln 36 = 3.58352 \quad (3.50)$$

Dieser Wert ist genau doppelt so groß wie jener für einen fairen Würfel (1.79176, siehe (3.20)). In diesem einfachen Beispiel ist das relativ leicht einzusehen: die Zahl der Zustände eines einzelnen Würfels ist 6, und die entsprechenden Wahrscheinlichkeiten sind beim fairen Würfel gleichverteilt. Deshalb gilt

$$H_{1 \text{ fairer Würfel}} = \ln 6 .$$

3. Information und Entropie

Das 2-Würfelsystem kann

$$6 \times 6 = 6^2 = 36$$

Zustände annehmen, und diese sind wie bereits gezeigt ebenfalls gleichverteilt. Die Shannon-Entropie des 2-Würfelsystems ist also:

$$H_{2 \text{ faire Würfel}} = \ln 6^2 = 2 \ln 6 = 2 \cdot H_{1 \text{ fairer Würfel}}.$$

Offensichtlich ist diese Eigenschaft nicht von der Zahl der möglichen Zustände eines Einzelereignisses abhängig, immer gilt:

$$H_{N \text{ faire Würfel}} = N \cdot H_{1 \text{ fairer Würfel}}.$$

Dieser Zusammenhang gilt aber nicht nur für gleichverteilte Systeme, sondern allgemein für alle Systeme, deren Einzelsysteme unabhängig sind. Das soll nun gezeigt werden:

Gegeben seien die Wahrscheinlichkeitsverteilungen \bar{p} und \bar{q} zweier Systeme:

$$\bar{p} = \{p_i\} \quad i = 1 \dots m_1 \quad (3.51)$$

$$\bar{q} = \{q_j\} \quad j = 1 \dots m_2 \quad (3.52)$$

Normierungsbedingung und Shannon-Entropie sind:

$$\sum_{i=1}^{m_1} p_i = 1 \quad H_1 = - \sum_{i=1}^{m_1} p_i \ln p_i \quad (3.53a)$$

$$\sum_{j=1}^{m_2} q_j = 1 \quad H_2 = - \sum_{j=1}^{m_2} q_j \ln q_j \quad (3.53b)$$

Die Einzelzustände seien auch im Verbund des Gesamtsystems im obig beschriebenen Sinne unabhängig, die Verteilung \bar{p} sei also nicht von der Verteilung \bar{q} beeinflusst und umgekehrt. Somit ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung \bar{r} des Gesamtsystems gegeben durch:

$$\bar{r} = \{r_{i,j}\} = \{p_i \cdot q_j\}$$

Damit wird die Shannon-Entropie des Gesamtsystems berechnet:

$$\begin{aligned}
 H_{Sys} &= - \sum_{i=1}^{m_1} \sum_{j=1}^{m_2} r_{i,j} \ln r_{i,j} \\
 &= - \sum_{i=1}^{m_1} \sum_{j=1}^{m_2} p_i q_j \ln p_i q_j \\
 &= - \sum_{i=1}^{m_1} \sum_{j=1}^{m_2} p_i q_j \ln p_i - \sum_{i=1}^{m_1} \sum_{j=1}^{m_2} p_i q_j \ln q_j \\
 &= - \sum_{i=1}^{m_1} p_i \ln p_i \underbrace{\sum_{j=1}^{m_2} q_j}_{=1} - \sum_{j=1}^{m_2} q_j \ln q_j \underbrace{\sum_{i=1}^{m_1} p_i}_{=1}
 \end{aligned}$$

Im letzten Schritt wurden die von j unabhängigen Faktoren vor die zweite Summation gesetzt, und beim zweiten Term zusätzlich die Reihenfolge der Summationen getauscht. Unter der zweiten Summe der beiden Terme stehen die Ausdrücke für die Normierungsbedingungen (3.53a) und (3.53b), und das Ergebnis lautet:

$$H_{\text{Gesamt}} = - \sum_{i=1}^{m_1} p_i \ln p_i - \sum_{j=1}^{m_2} q_j \ln q_j = H_1 + H_2 \quad (3.54)$$

Damit wurde gezeigt, dass die Shannon-Entropie eines Systems, bestehend aus zwei unabhängigen Einzelsystemen, die Summe der Shannon-Entropien der Einzelsysteme ist. Die Summation kann auf beliebig viele Einzelsysteme erweitert werden. Somit gilt allgemein das bereits vorhin Gesagte:

Die Shannon-Entropie H_{Gesamt} eines aus N unabhängigen Einzelsystemen zusammengesetzten Systems ist die Summe der Entropien H_i der Einzelsysteme:

$$\boxed{H_{\text{Gesamt}} = \sum_{i=1}^N H_i} \quad (3.55)$$

Der Index i kennzeichnet hier die Einzelsysteme. Die Wahrscheinlichkeitsverteilungen

der Einzelsysteme können unterschiedlich sein und müssen auch nicht wie im Beispiel gleichverteilt sein. Das einzig Wesentliche ist ihre Unabhängigkeit.

Spezialfall gleiche Einzelsysteme Wenn das Gesamtsystem aus gleichen Einzelsystemen besteht, dann vereinfacht sich Gl. (3.55) zu:

$$H_{\text{Gesamt}} = NH_{\text{Einzel}} \quad (3.56)$$

Das bedeutet, dass die Shannon-Entropie eine homogene Systemgröße ist: sie hängt linear von der Teilchenzahl ab. Diese Eigenschaft teilt sie mit der thermodynamischen Entropie von Einkomponenten-Systemen. Auch in diesen Systemen sind alle Einzelsysteme - die Teilchen - physikalisch gleich.

Zusammengesetzte Systeme aus sehr vielen gleichen Einzelsystemen haben einen besonderen Aspekt: Die Wahrscheinlichkeit eines Zustandes eines Teilchens kann „gemessen“ werden, indem die relative Häufigkeit dieses Zustandes im Gesamtsystem bestimmt wird:

$$p_i = \frac{N_i}{N} \quad (3.57)$$

Dabei ist N_i die Anzahl der Teilchen im Gesamtsystem, welche sich im Zustand i befinden. Die Wahrscheinlichkeit p_i ist in dieser Beziehung deshalb jene für das Einzelsystem **im Verbund des Gesamtsystems**. Für unabhängige Einzelsysteme hat diese Wahrscheinlichkeit gemäß (3.47) denselben Wert wie jene des isolierten Einzelsystems.

Abhängige Einzelsysteme Viele für Rechnungen praktische Eigenschaften wie z.B. die Homogenität der Shannon-Entropie gemäß Gl. (3.56) wurden für unabhängige Einzelsysteme hergeleitet. Aber ist diese Bedingung nicht zu einschränkend? Für den Modellfall des idealen Gases sind die Teilchen per definitionem unabhängig, und alle bisherigen Parallelitäten zwischen den Bildern der unabhängigen Würfel und den Teilchen im Vielteilchensystem werden Gültigkeit behalten. Aber es kann nicht von vornherein die Unabhängigkeit von Teilchen in realen Gasen angenommen werden - ganz im Gegenteil: die Wechselwirkungen können sehr komplex sein, und es können mehr oder minder starke Teilcheninteraktionen wie z.B. Bindungen auftreten. Die Zustände von so interagierenden Teilchen sind aber mit Sicherheit nicht mehr unabhängig. Auch Effek-

te wie das Auftreten induzierter Dipolmomente widersprechen dem Bild unabhängiger Teilchen - im Würfelbild entspräche das überhaupt einer völligen Veränderung des Würfels! Eine Entschärfung dieses Dilemmas gelingt, wenn man die p_i von vornherein als die Zustandswahrscheinlichkeiten der Einzelsysteme **im Verbund des Gesamtsystems** betrachtet. Diese Betrachtungsweise drängt sich gerade bei physikalischen Vielteilchensystemen auf: Ab einer „gewissen“ Größe des Vielteilchensystems ändern sich die Eigenschaften der einzelnen Teilchen nicht mehr. Was mit einer „gewissen“ Größe gemeint ist, soll Abbildung 3.1 verdeutlichen:

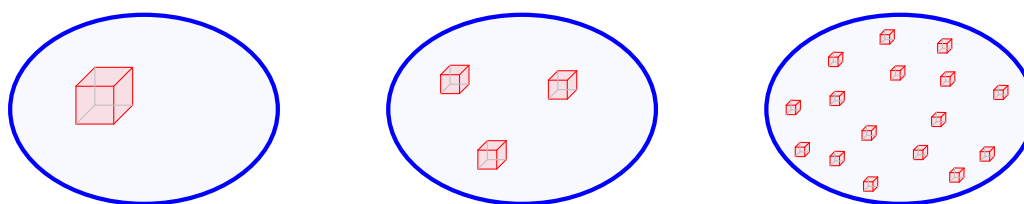


Abbildung 3.1. Drei Systeme: Ein System bestehend aus einem isolierten Teilchen, ein Drei-Teilchen-System und ein System bestehend aus 1 mol Teilchen.

Die Einteilcheneigenschaften des linken und des mittleren Systems mit einem bzw. drei Teilchen werden sich bei wechselwirkenden Teilchen deutlich unterscheiden. Dementsprechend unterschiedlich werden auch die Wahrscheinlichkeitsverteilungen sein, und die Gültigkeit von $H_G = NH_E$ wird nicht gegeben sein. Im rechten System der Abbildung 3.1 wird ein System mit einem mol Teilchen betrachtet. Fügt man diesem System ein zweites gleiches System hinzu, dann werden sich die Teilcheneigenschaften aus Erfahrung nicht mehr messbar ändern. Für dieses System ist dann $H_G = NH_E$ gültig. Übersetzt bedeutet das, dass die Wahrscheinlichkeitsverteilungen der Einzelsysteme im Verbund von der Anzahl der Einzelsysteme unabhängig sind, wobei die p_i die messbaren (!) relativen Häufigkeiten $\frac{N_i}{N}$ sind. Abbildung 3.2 soll diesen Aspekt unterstreichen:

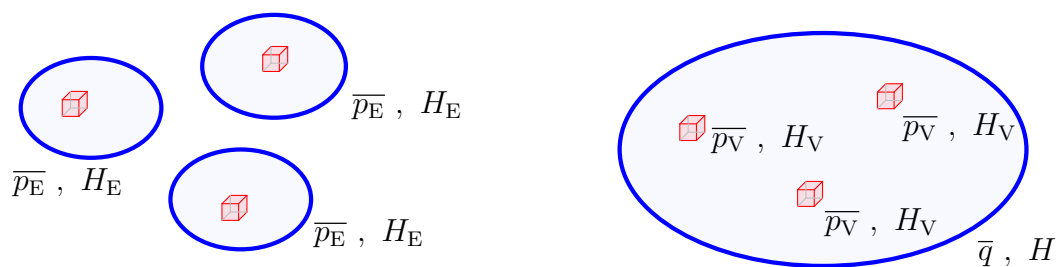


Abbildung 3.2. Isolierte Einzelsysteme (linke Seite) und Einzelsysteme im Verbund. Die Wahrscheinlichkeitsverteilungen der isolierten Systeme sind die \bar{p}_E , und die entsprechenden Entropien sind H_E . Im Verbund haben die Einzelsysteme aufgrund ihrer Wechselwirkungen untereinander die Wahrscheinlichkeitsverteilungen \bar{p}_V und die Entropien H_V . Die Wahrscheinlichkeitsverteilung des Gesamtsystems ist \bar{q} , und H ist seine Shannon-Entropie.

Wenn N die Anzahl der Einzelsysteme im Verbund ist und $\bar{p}_V = \{p_{V,i}\}$ deren Wahrscheinlichkeitsverteilung (im Verbund) mit der entsprechenden Shannon-Entropie

$$H_V = - \sum_i p_{V,i} \ln p_{V,i} ,$$

dann gilt:

$$H = NH_V$$

Da die $p_{V,i}$ die Wahrscheinlichkeiten **im Verbund** sind, können sie bei den hier betrachteten (ausreichend großen) Systemen mit den relativen Häufigkeiten $\frac{N_i}{N}$ gleichgesetzt werden und sind prinzipiell am vorliegenden Gesamtsystem messbar. Im Falle des idealen Gases sind die beiden Wahrscheinlichkeitsverteilungen gleich:

$$\text{Ideales Gas: } \bar{p}_V = \bar{p}_E$$

3.6. Wahrscheinlichkeitsverteilungen mit maximaler Entropie

In allen bisherigen Betrachtungen wurde die Shannon-Entropie zu einer gegebenen Wahrscheinlichkeitsverteilung bestimmt. In diesem Abschnitt wird das Problem un-

tersucht, eine Wahrscheinlichkeitsverteilung zu bestimmen, welche unter gegebenen Nebenbedingungen den maximalen Wert der Shannon-Entropie besitzt. Der Hintergrund dieser Fragestellung liegt in einer der grundlegendsten Aussagen der Thermodynamik, nämlich dass sich ein abgeschlossenes System im thermodynamischen Gleichgewicht in einem Zustand befindet, welcher unter allen möglichen Zuständen, welche mit gegebenen Nebenbedingungen wie Druck oder Volumen und Temperatur im Einklang stehen, den maximalen Wert der thermodynamischen Entropie hat.

Anhand von Würfelbeispielen werden die mathematischen Rahmenbedingungen schrittweise erweitert, und so exemplarisch die Problemstellung erläutert. Anschließend werden die Ergebnisse allgemeingültig dargestellt.

3.6.1. Würfelbeispiele zur Extremalisierung

Im folgenden ersten Beispiel wird die Wahrscheinlichkeitsverteilung und die Shannon-Entropie eines Systems ohne zusätzliche Nebenbedingungen berechnet. Das Attribut „zusätzlich“ rührt daher, dass **eine** Nebenbedingung immer gegeben ist bzw. zu erfüllen ist, nämlich die Normierungsbedingung $\sum p_i = 1$. Bereits im Abschnitt 3.2 wurde nahegelegt, aber nicht bewiesen, dass unter allen Wahrscheinlichkeitsverteilungen die Gleichverteilung den maximalen Wert der Shannon-Entropie besitzt.

Beispiel: Gleichverteilung Gegeben sei ein System mit m möglichen Zuständen. Es liegen keine zusätzlichen Nebenbedingungen vor. Gesucht ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$\bar{p} = \{p_i\}, \quad i = 1 \dots m$$

mit dem maximalen Wert für die Shannon-Entropie. Die zu extremalisierende Funktion ist die Shannon-Entropie

$$H = - \sum_{i=1}^m p_i \ln p_i, \quad (3.58)$$

und die zu erfüllende Nebenbedingung ist die Normierungsbedingung

$$\sum_{i=1}^m p_i = 1 \quad (3.59)$$

3. Information und Entropie

Gemäß der Methode der Lagrange-Multiplikatoren (siehe Appendix C) ist zunächst die Hilfsfunktion F zu bilden:

$$F = - \sum_{i=1}^m p_i \ln p_i - \lambda \left(1 - \sum_{i=1}^m p_i \right), \quad (3.60)$$

und die Extremalisierung wird durch das Nullsetzen der folgenden Ableitungen erwirkt:

$$\frac{\partial F}{\partial p_i} = 0 \quad \forall i \quad (3.61)$$

Damit folgt:

$$- \frac{\partial}{\partial p_i} \sum_{i=1}^m p_i \ln p_i + \lambda \frac{\partial}{\partial p_i} \sum_{i=1}^m p_i = 0 \quad \forall i \quad (3.62)$$

Es gilt:

$$\frac{\partial}{\partial p_i} \sum_{j=1}^m p_j \ln p_j = \frac{\partial}{\partial p_i} p_i \ln p_i = p_i \cdot \frac{1}{p_i} + 1 \cdot \ln p_i = 1 + \ln p_i \quad (3.63)$$

sowie

$$\frac{\partial}{\partial p_i} \sum_{j=1}^m p_j = \frac{\partial}{\partial p_i} p_i = 1 \quad (3.64)$$

Dabei wurde der Summationsindex jeweils gleich j gesetzt, um bei der Ableitung nach p_i zu verdeutlichen, dass nur der Term mit dem Index i zu berücksichtigen ist - alle anderen Terme mit $j \neq i$ bleiben bezüglich dieser Ableitung konstant, d.h. ihre Ableitungen verschwinden. (3.63) und (3.64) in (3.62) eingesetzt ergibt:

$$-1 - \ln p_i + \lambda = 0 \quad \forall i \quad (3.65)$$

$$\Rightarrow p_i = e^{(\lambda-1)} \quad (3.66)$$

Einsetzen von (3.66) in die Nebenbedingung (3.59):

$$\sum_{i=1}^m p_i = \sum_{i=1}^m e^{(\lambda-1)} = m e^{(\lambda-1)} = m p_i = 1 \quad (3.67)$$

Daraus folgt schließlich

$$p_i = \frac{1}{m} \quad (3.68)$$

Das Ergebnis ist also wie oben bereits angegeben die Gleichverteilung. Dies lässt sich übrigens direkt aus Gl. (3.65) ablesen, denn die Gleichungen für die p_i sind unabhängig vom Index i . Für alle i muss also p_i die gleiche Lösung haben, z.B. $p_i = \text{const}$, und wegen der Normierung muss dann $\text{const} = \frac{1}{m}$ gelten. Die Shannon-Entropie dieser Wahrscheinlichkeitsverteilung wurde bereits früher (Gl. (3.15)) berechnet:

$$H = \ln m .$$

Das nächste Beispiel ist wieder ein Würfelbeispiel, berücksichtigt nun aber eine zusätzliche Nebenbedingung, nämlich den als gegeben und bekannt vorausgesetzten Mittelwert der Augenzahl. Das Ergebnis dieser Berechnung wird im Anschluss verallgemeinert und dient als Grundlage für weitere Betrachtungen.

Beispiel: Würfel mit Nebenbedingung Gegeben ist ein sechseitiger Würfel, von dem der Mittelwert $\langle x \rangle$ der Augenzahl bei oftmaligem Würfeln bekannt ist. Es sei:

$$\langle x \rangle = \sum_{i=1}^6 i p_i = 2 \quad (3.69)$$

Wiederum ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung mit der maximalen Shannon-Entropie gesucht. Nun aber kommen nur mehr Wahrscheinlichkeitsverteilungen mit dem geforderten Mittelwert in Frage. Ganz offensichtlich ist die Gleichverteilung damit ausgeschlossen, denn ihr Mittelwert ist bekanntlich 3.5.

Im Falle eines Würfels ist ganz klar, was mit dem Mittelwert der Augenzahl gemeint ist, da jeder Zustand des Würfels gerade mit dieser Zahl verknüpft ist. Im Allgemeinen kann das aber eine beliebige Zuordnung sein, z.B. die Zahlen 2, 4, 8, 16, 32, 64. Im Sinne der Allgemeinheit und mit Bedachtnahme auf ein später folgendes Beispiel wird diese Zuordnung variabel gehalten: die, den möglichen Zuständen zugeordneten und mit dem Index i gekennzeichneten Funktionswerte werden mit f_i bezeichnet. Damit lautet der

3. Information und Entropie

Mittelwert der Augenzahl des Würfels nun:

$$\langle f \rangle = \sum_{i=1}^6 f_i p_i = 2, \quad (3.70)$$

wobei die f_i die 6 Zahlen $f_i = 1 \dots 6$ sind. Die zu extremalisierende Funktion und die zu berücksichtigenden Nebenbedingungen lauten:

$$H = - \sum_{i=1}^6 p_i \ln p_i \quad (3.71)$$

$$1 = \sum_{i=1}^6 p_i \quad (3.72)$$

$$2 = \sum_{i=1}^6 f_i p_i \quad (3.73)$$

Die sich daraus ergebende Hilfsfunktion mit den Lagrange-Multiplikatoren λ_1 und λ_2 ist

$$F = - \sum_{i=1}^6 p_i \ln p_i - \lambda_1 \left(1 - \sum_{i=1}^6 p_i \right) - \lambda_2 \left(2 - \sum_{i=1}^6 f_i p_i \right), \quad (3.74)$$

und die geforderte Extremalisierung (3.61) wird zu:

$$-\frac{\partial}{\partial p_i} \sum_{i=1}^6 p_i \ln p_i + \lambda_1 \frac{\partial}{\partial p_i} \sum_{i=1}^6 p_i + \lambda_2 \frac{\partial}{\partial p_i} \sum_{i=1}^6 f_i p_i = 0 \quad \forall i \quad (3.75)$$

Zusätzlich zu (3.63) und (3.64) gilt nun:

$$\frac{\partial}{\partial p_i} \sum_{j=1}^6 f_j p_j = \frac{\partial}{\partial p_i} f_i p_i = f_i \quad (3.76)$$

(3.63), (3.64) und (3.76) werden in (3.75) eingesetzt:

$$-1 - \ln p_i + \lambda_1 + f_i \lambda_2 = 0 \quad \forall i \quad (3.77)$$

$$\Rightarrow p_i = e^{(-1 + \lambda_1 + f_i \lambda_2)} \quad (3.78)$$

Einsetzen von (3.78) in die Normierungsbedingung (3.72) ergibt:

$$\sum_{i=1}^6 p_i = 1 = e^{(-1+\lambda_1)} \sum_{i=1}^6 e^{f_i \lambda_2} \quad (3.79)$$

Einsetzen von (3.78) in die Normierungsbedingung (3.73) ergibt:

$$\sum_{i=1}^6 f_i p_i = 2 = e^{(-1+\lambda_1)} \sum_{i=1}^6 f_i e^{f_i \lambda_2} \quad (3.80)$$

Das Verhältnis von Gl. (3.80) und (3.79) liefert:

$$\frac{2}{1} = \frac{\sum_{i=1}^6 f_i e^{f_i \lambda_2}}{\sum_{i=1}^6 e^{f_i \lambda_2}} \quad (3.81)$$

Mit der Abkürzung

$$x = e^{\lambda_2} \quad (3.82)$$

erhält man daraus den relativ einfachen Ausdruck

$$\frac{\sum_{i=1}^6 f_i x^{f_i}}{\sum_{i=1}^6 x^{f_i}} = 2 \quad (3.83)$$

Diese Gleichung lässt sich numerisch in wenigen Schritten nach x auflösen, und man erhält:

$$x = 0.53282 \quad (3.84)$$

Gl. (3.78) kann mit (3.82) umgeschrieben werden:

$$p_i = e^{-1+\lambda_1} \cdot e^{f_i \lambda_2} \quad (3.85)$$

$$= e^{-1+\lambda_1} \cdot x^{f_i} \quad (3.86)$$

Aus Gl. (3.79) folgt:

$$e^{-1+\lambda_1} = \frac{1}{\sum_{i=1}^6 e^{f_i \lambda_2}} \quad (3.87)$$

$$= \frac{1}{\sum_{i=1}^6 x^{f_i}} \quad (3.88)$$

Gln. (3.86) und (3.88) zusammengenommen ergeben:

$$p_i = \frac{x^{f_i}}{\sum_{i=1}^6 x^{f_i}} \quad (3.89)$$

Damit kann nun mit dem numerischen Ergebnis für x (3.84) die gesuchte Wahrscheinlichkeitsverteilung angegeben werden:

$$\{p_i\} = \{0.478, 0.255, 0.136, 0.072, 0.039, 0.021\} \quad (3.90)$$

Die entsprechende Shannon-Entropie ist:

$$H = 1.367 \quad (3.91)$$

Das Beispiel verdeutlicht, wie das Lagrangeverfahren verwendet wird, um die Nebenbedingungen zu berücksichtigen. Interpretiert man die Shannon-Entropie als Maß für die Unsicherheit des Ausgangs des Würfel experiments, so mag die Gleichverteilung als Ergebnis im ersten Beispiel plausibel erscheinen: Da nichts Weiteres (außer der Normierungsbedingung) über den Würfel bekannt ist, nimmt ein Spieler auch ohne Rechenschritte die Gleichverteilung einfach an. Das zweite Beispiel weicht von einer „intuitiven“ Lösung aber stark ab, eine Gleichverteilung ist nicht mehr gegeben.

Ein drittes Beispiel wirft Licht auf die maximale Shannon-Entropie von zusammengesetzten Systemen. Das gewählte Beispiel ist das 2-Würfelsystem.

Beispiel: 2 Würfel Gegeben sind zwei sechseitige Würfel, welche gemeinsam geworfen werden. Nun soll der Mittelwert der Summe der beiden Augenzahlen bei oftmaligem Würfeln als gegeben und bekannt vorausgesetzt werden. Die Rechnung erfolgt analog

3. Information und Entropie

zum oben gebrachten Beispiel „Würfel mit Nebenbedingung“, die Wahrscheinlichkeiten sollen zur besseren Unterscheidung hier aber mit q_j bezeichnet werden. Das System kann nun 36 Zustände annehmen. Der Mittelwert der Gesamtaugenanzahl soll 4 sein, und ist gegeben durch:

$$\bar{x} = \sum_{j=1}^{36} f_j q_j = 4 \quad (3.92)$$

Die Werte f_j sind nun nicht mehr die Zahlen $1 \dots 6$, sondern liegen im Bereich $2 \dots 12$, und kommen teilweise mehrfach vor. In der folgenden Matrix repräsentieren die Zeilen bzw. Spaltenindizes die Augenzahlen der beiden Würfel, und die Werte in der Matrix sind die entsprechenden Summen.

	1	2	3	4	5	6
1	2	3	4	5	6	7
2	3	4	5	6	7	8
3	4	5	6	7	8	9
4	5	6	7	8	9	10
5	6	7	8	9	10	11
6	7	8	9	10	11	12

Die Rechenschritte erfolgen völlig analog zum Beispiel 2. Die numerisch zu lösende Gleichung lautet nun (vergleiche mit (3.83)):

$$\frac{\sum_{j=1}^{36} f_j x^{f_j}}{\sum_{j=1}^{36} x^{f_j}} = 4 \quad (3.93)$$

wobei x wieder durch (3.82) gegeben ist. Die Lösung liefert:

$$x = 0.53282 \quad (3.94)$$

Dies ist das selbe Ergebnis wie im Beispiel „Würfel mit Nebenbedingung“, Gl. (3.84)! Entsprechend zu Gl. (3.89) kann die Wahrscheinlichkeitsverteilung angegeben werden:

$$q_j = \frac{x^{f_j}}{\sum_{j=1}^{36} x^{f_j}} \quad (3.95)$$

wobei für f_j die 36 Werte der oben angegebenen Matrix einzusetzen sind. Das Ergebnis lautet:

$$\begin{array}{cccccc}
 0.228599 & 0.121802 & 0.064899 & 0.034579 & 0.018425 & 0.009817 \\
 0.121802 & 0.064899 & 0.034579 & 0.018425 & 0.009817 & 0.005231 \\
 0.064899 & 0.034579 & 0.018425 & 0.009817 & 0.005231 & 0.002787 \\
 0.034579 & 0.018425 & 0.009817 & 0.005231 & 0.002787 & 0.001485 \\
 0.018425 & 0.009817 & 0.005231 & 0.002787 & 0.001485 & 0.000791 \\
 0.009817 & 0.005231 & 0.002787 & 0.001485 & 0.000791 & 0.000422
 \end{array}$$

und die Shannon-Entropie ist

$$H = 2.73493 \tag{3.96}$$

Sie ist exakt doppelt so groß wie jene im Beispiel „Würfel mit Nebenbedingung“, Gl. (3.91)! Die Übereinstimmung geht sogar noch weiter: Die Matrix der gerade berechneten Wahrscheinlichkeitsverteilung des 2-Würfelsystems entspricht formal exakt dem Matrizenprodukt zweier Wahrscheinlichkeitsverteilungen aus dem zweiten Beispiel:

$$A = B \otimes B$$

Das bedeutet, dass die Wahrscheinlichkeiten der zusammengesetzten Zustände des 2-Würfelsystems exakt die Produkte der jeweiligen Wahrscheinlichkeiten des Würfels aus dem Beispiel „Würfel mit Nebenbedingung“ sind. Es sind die beiden Einzelsysteme als unabhängig zu betrachten.

Diese Eigenschaft wird nun allgemein dargestellt, wobei zunächst die Ergebnisse des Beispiels „Würfel mit Nebenbedingung“ verallgemeinert werden.

3.6.2. Systeme mit einer Nebenbedingung

Einzelsystem mit einer Nebenbedingung Gegeben sei ein einzelnes System, welches sich in m unterschiedlichen Zuständen befinden kann. Die Wahrscheinlichkeiten der Zustände seien unbekannt, aber eine Nebenbedingung sei in Form eines Mittelwertes gegeben (vergleiche mit (3.70)):

$$\langle f \rangle = \sum_{i=1}^m f_i p_i \tag{3.97}$$

3. Information und Entropie

Das Ziel ist die Darstellung der extremalisierten Wahrscheinlichkeitsverteilung und Shannon-Entropie dieses Systems als Funktion der gegebenen Nebenbedingung:

$$\begin{aligned}\bar{p} &= \bar{p}(\langle f \rangle) \\ H_E &= H_E(\langle f \rangle)\end{aligned}$$

Der Index E soll andeuten, dass es sich um die Lösung für ein Einzelsystem handelt. Es ist klar, dass die Zuordnung der Werte f_i zu den Zuständen ebenfalls gegeben sein muss, andernfalls ein Mittelwert $\langle f \rangle$ gar nicht definiert sein kann. Es sind viele Wahrscheinlichkeitsverteilungen $\bar{p} = \{p_1, \dots, p_m\}$ denkbar, welche die Nebenbedingung erfüllen, gesucht ist aber jene mit dem maximalen Wert der Shannon-Entropie. Die maximale Shannon-Entropie unter Berücksichtigung der Nebenbedingung ist durch folgende p_i gegeben (vergleiche mit (3.89)):

$$\boxed{p_i = \frac{x_E^{f_i}}{\sum_{j=1}^m x_E^{f_j}}} \quad (3.98)$$

Dabei ist x_E die Lösung der folgenden Gleichung (vergleiche (3.83))

$$\boxed{\frac{\sum_{i=1}^m f_i x_E^{f_i}}{\sum_{j=1}^m x_E^{f_j}} = \langle f \rangle} \quad (3.99)$$

Die Shannon-Entropie ist damit darstellbar als:

$$\begin{aligned}H_E &= - \sum_{i=1}^m p_i \ln p_i \\ &= - \sum_{i=1}^m \frac{x_E^{f_i}}{\sum_{j=1}^m x_E^{f_j}} \ln \frac{x_E^{f_i}}{\sum_{j=1}^m x_E^{f_j}}\end{aligned}$$

Der Nenner des ersten Faktors wird vorgezogen und der Logarithmus in zwei Terme aufgespalten:

$$H_E = -\frac{1}{\sum_{j=1}^m x_E^{f_j}} \left(\sum_{i=1}^m x_E^{f_i} \ln x_E^{f_i} - \sum_{i=1}^m x_E^{f_i} \ln \sum_{j=1}^m x_E^{f_j} \right)$$

Der Vorfaktor kann mit dem linken Faktor des zweiten Terms gekürzt werden, und man erhält schließlich:

$$H_E = -\frac{\sum_{i=1}^m x_E^{f_i} \ln x_E^{f_i}}{\sum_{j=1}^m x_E^{f_j}} + \ln \sum_{i=1}^m x_E^{f_i} \quad (3.100)$$

Dieser Ausdruck stellt den höchsten Wert der Shannon-Entropie aller mit der Nebenbedingung (3.97) verträglichen Wahrscheinlichkeitsverteilungen dar.

Zusammengesetztes System mit einer Nebenbedingung Nun wird ein zusammengesetztes System betrachtet, bestehend aus N gleichen der soeben beschriebenen Einzelsysteme. Jedes Einzelsystem für sich alleine kann in einem der m möglichen Elementarzustände vorliegen. Das zusammengesetzte System kann in einem von m^N möglichen Elementarzuständen vorliegen. Die Wahrscheinlichkeiten q_k der m^N Zustände des zusammengesetzten Systems seien unbekannt, aber eine Nebenbedingung sei wieder in Form eines Mittelwertes $\langle g \rangle$ gegeben (vergleiche mit (3.97)):

$$\langle g \rangle = \sum_{k=1}^{m^N} g_k q_k = \sum_{i_1=1}^m \sum_{i_2=1}^m \cdots \sum_{i_N=1}^m g_{i_1, i_2, \dots, i_N} q_{i_1, i_2, \dots, i_N} \quad (3.101)$$

Ein Zustand $j \hat{=} i_1, i_2, \dots, i_N$ ist dadurch definiert, dass sich das Einzelsystem 1 im Zustand i_1 befindet, das Einzelsystem 2 im Zustand i_2 und so fort. Die Wahrscheinlichkeiten der Zustände können in zwei Indizierungen geschrieben werden:

$$q_k = q_{i_1, i_2, \dots, i_N} \quad (3.102)$$

Der Funktionswert jeder dieser „zusammengesetzten“ Zustände sei die Summe der Funktionswerte der Einzelsysteme:

$$g_k = g_{i_1, i_2, \dots, i_N} = f_1 + f_2 + \dots + f_N \quad (3.103)$$

Achtung: Die in Gl. (3.103) aufgelisteten Zahlen $f_1 \dots f_N$ sind nicht die unterschiedlichen möglichen Zustände eines Systems (diese wären ja bis m indiziert), sondern die aktuellen Zustände der N Einzelsysteme.

Das Ziel ist nun die Darstellung der extremalisierten Wahrscheinlichkeitsverteilung und Shannon-Entropie dieses Gesamtsystems als Funktion der gegebenen Nebenbedingung:

$$\begin{aligned} \bar{q} &= \bar{q}(\langle g \rangle) \\ H_G &= H_G(\langle f \rangle) \end{aligned}$$

Der Index G soll andeuten, dass es sich um die Lösung für das Gesamtsystem handelt. Die Wahrscheinlichkeiten des extremalisierten Gesamtsystems sind analog zu Gl. (3.98) gegeben durch:

$$q_k = \frac{x_G^{g_k}}{\sum_{j=1}^{m^N} x_G^{g_j}} \quad (3.104)$$

wobei x_G analog zu (3.99) Lösung folgender Gleichung ist:

$$\frac{\sum_{i=1}^{m^N} g_i x_G^{g_i}}{\sum_{j=1}^{m^N} x_G^{g_j}} = \langle g \rangle \quad (3.105)$$

Mit (3.104) lässt sich die Shannon-Energie des Gesamtsystems formulieren:

$$H_G = \sum_{k=1}^{m^N} q_k \ln q_k \quad (3.106)$$

Unter Verwendung von (3.102) und (3.103) wird, wie in Appendix B.1 detailliert

dargestellt, aus (3.104):

$$q_{i_1, i_2, \dots, i_N} = \frac{x_G^{f_{i_1}} \cdot x_G^{f_{i_2}} \cdot \dots \cdot x_G^{f_{i_N}}}{\left(\sum_{i=1}^m x_G^{f_i}\right)^N} \quad (3.107)$$

Unter Verwendung von (3.102) und (3.103) wird aus Gl. (3.105):

$$N \frac{\sum_{k=1}^m f_k x_G^{f_k}}{\sum_{k=1}^m x_G^{f_k}} = \langle g \rangle \quad (3.108)$$

Die Nebenrechnung findet sich im Appendix B.2.

Mit Gl. (3.105) kann nun die Shannon-Entropie nach Gl. (3.106) berechnet werden. Dabei ist x_G die Lösung von Gl. (3.108). Die Nebenrechnung ist in B.3 angeführt, das Ergebnis ist:

$$H_G = N \left(- \frac{\sum_{i=1}^m x_G^{f_i} \ln x_G^{f_i}}{\sum_{i=1}^m x_G^{f_i}} + \ln \sum_{i=1}^m x_G^{f_i} \right) \quad (3.109)$$

Vergleich Einzelsystem und zusammengesetztes System Die Ergebnisse für das extremalisierte Einzelsystem und für das Gesamtsystem werden in Tabelle 3.1 nochmals zusammengefaßt:

Einzelssystem	Zusammengesetztes System
$\langle f \rangle = \sum_i f_i p_i$	$\langle g \rangle = \sum_{i_1} \sum_{i_2} \cdots \sum_{i_N} g_{i_1, i_2, \dots, i_N} \cdot q_{i_1, i_2, \dots, i_N}$
$p_i = \frac{x_E^{f_i}}{\sum_j x_E^{f_j}}$	$q_{i_1, i_2, \dots, i_N} = \frac{x_G^{f_{i_1}} \cdot x_G^{f_{i_2}} \cdots x_G^{f_{i_N}}}{\left(\sum_j x_G^{f_j}\right)^N}$
$\frac{\sum_i f_i x_E^{f_i}}{\sum_j x_E^{f_j}} = \langle f \rangle$	$N \frac{\sum_i f_i x_G^{f_i}}{\sum_j x_G^{f_j}} = \langle g \rangle$
$H_E = -\frac{\sum_i x_E^{f_i} \ln x_E^{f_i}}{\sum_j x_E^{f_j}} + \ln \sum_i x_E^{f_i}$	$H_G = N \left(-\frac{\sum_i x_G^{f_i} \ln x_G^{f_i}}{\sum_j x_G^{f_j}} + \ln \sum_i x_G^{f_i} \right)$

Tabelle 3.1. Ergebnisse der Extremalisierung für Einzelssysteme und zusammengesetzte Systeme

Mit Blick auf die letzte Zeile in Tabelle 3.1 erkennt man: Aus der Gleichheit der Lösungen für x_E und x_G folgt die Homogenität der Shannon-Entropie:

$$x_E = x_G \Rightarrow H_G = N \cdot H_E \quad (3.110)$$

Die Shannon-Entropie des zusammengesetzten Systems lässt sich aus der Shannon-Entropie des Einzelsystems berechnen. Beachtet man die dritte Zeile in Tabelle 3.1 erkennt man, dass die Gleichheit von x_E und x_G genau dann gegeben ist, wenn der Mittelwert des zusammengesetzten System genau das N -fache des Mittelwertes eines Einzelsystems ist:

$$\langle g \rangle = N \cdot \langle f \rangle \Leftrightarrow x_E = x_G \quad (3.111)$$

Die Bedingung $\langle g \rangle = N \cdot \langle f \rangle$ ist genau dann erfüllt, wenn

- Die Einzelssysteme isoliert sind, bzw. sich gegenseitig nicht im Sinne der Wahrscheinlichkeitsverteilung ihrer Zustände beeinflussen
- Die $\langle f \rangle$ die Verbundmittelwerte sind

In beiden Fällen gilt nämlich:

$$\langle g \rangle = \langle f_1 + f_2 + \dots + f_N \rangle \quad (3.112)$$

$$= \langle f_1 \rangle + \langle f_2 \rangle + \dots + \langle f_N \rangle \quad (3.113)$$

Dieser Sachverhalt ist das Analogon zu den Ergebnissen des letzten Abschnittes: Die Shannon-Entropie eines Gesamtsystems war ebenfalls das N -Fache der Shannon-Entropie der Einzelsysteme im Verbund. Der Unterschied aber ist, dass dort Systeme mit gegebenen Wahrscheinlichkeitsverteilungen betrachtet wurden, und die Shannon-Entropie des Gesamtsystems wurde mit den gegebenen Wahrscheinlichkeitsverteilungen der Einzelsysteme im Verbund berechnet. Dieses Schema wurde in Abb. 3.2 verdeutlicht. Die Wahrscheinlichkeitsverteilungen in diesem Abschnitt sind aber nicht von vornherein gegeben, sondern die Systeme werden „physikalisch“ allein durch die Nebenbedingung **und** die Forderung nach der maximalen Shannon-Entropie bestimmt. Dieser Sachverhalt ist schematisch in Tab. 3.2 dargestellt.

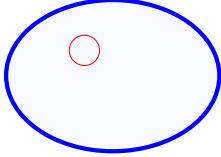
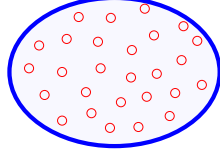

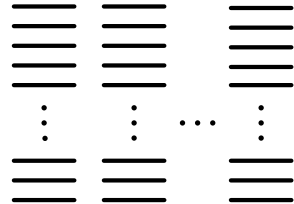
	Einzelssystem	Zusammengesetztes System
		
Mögliche Zustände		
Nebenbedingung	$\langle f \rangle$	$\langle g \rangle$
Mögliche Wahrscheinlichkeitsverteilungen	$\{p_1\}, H_{E,1}$ $\{p_2\}, H_{E,2}$ $\{p_3\}, H_{E,3}$ \vdots $\{p_{\max}\}, H_{E,\max} \equiv H_E$ \vdots	$\{q_1\}, H_{G,1}$ $\{q_2\}, H_{G,2}$ $\{q_3\}, H_{G,3}$ \vdots $\{q_{\max}\}, H_{G,\max} \equiv H_G$ \vdots

Tabelle 3.2. Einzelssystem und zusammengesetztes System mit Nebenbedingung. Wenn zwischen den Nebenbedingungen die Beziehung $\langle g \rangle = N \langle f \rangle$ besteht, dann folgt daraus die Homogenität der Shannon-Entropie: $H_G = N \cdot H_E$

Physikalische Vielteilchensysteme entsprechen den hier gebrachten Systemen: Betrachtet man z.B. die kinetischen Energien der einzelnen Teilchen eines idealen Gases, so sind diese nicht von vornherein Teilcheneigenschaften. Vielmehr hat das gesamte System eine bestimmte innere Energie, welche der Summe der kinetischen Energien aller Teilchen entspricht. Diese Gesamtenergie ist die gegebene Nebenbedingung. Demselben (!)

idealen Gas, also denselben Teilchen kann man nun durch Erwärmen eine andere innere Energie zuteil werden lassen. Das Vielteilchensystem, bestehend aus denselben Teilchen, hat nun eine andere Nebenbedingung. Dieser Vorgang ist in der Welt der Würfel nicht ohne weiteres möglich. Außerdem zeigt es, dass die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Einzelteilchen keine festgeschriebene Teilcheneigenschaft ist, wie bei den Würfeln. Das physikalische Vielteilchensystem ist also wie in diesem Abschnitt ausschließlich durch seine Nebenbedingung **und** die Entropiemaximierung bestimmt. [Guiasu und Shenitzer \(1985\)](#) sprechen in diesem Zusammenhang vom *Prinzip der maximalen Entropie*.

3.7. Shannon-Entropie - Thermodynamische Entropie

In den vorangegangenen Abschnitten wurden Systeme unter dem Aspekt der Shannon-Entropie untersucht. Zur Veranschaulichung der zugrunde liegenden Eigenschaften wurden dabei Würfelbeispiele gebracht, und wo es möglich und sinnvoll war wurden auch Vergleiche zu physikalischen Vielteilchensystemen dargestellt. In diesem Abschnitt wird nun der Zusammenhang zwischen der Shannon-Entropie und der thermodynamischen Entropie eines Vielteilchensystems gezeigt.

Physikalische Vielteilchensysteme bzw. „thermodynamische Systeme“ bestehen größenordnungsmäßig aus 10^{23} Teilchen. Selbst ein Ultrahochvakuum besitzt noch eine Teilchendichte von 10^4 bis 10^9 cm^{-3} . Der Zustand eines einzelnen Atoms oder Moleküls kann durchaus als „Zustand im Verbund“ gewertet werden. Dann aber folgt aus den Ergebnissen des letzten Abschnittes, dass die extremalisierte Shannon-Entropie des Gesamtsystems gemäß Gl. (3.110) homogen ersten Grades bezüglich der Gesamtteilchenzahl ist:

$$H_G = N \cdot H_E , \quad (3.114)$$

wobei für die Shannon-Entropie des Einzelteilchens ganz allgemein geschrieben werden kann:

$$H_E = - \sum_i p_i \ln p_i \quad (3.115)$$

p_i ist die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein Teilchen im Zustand i befindet. Ebenso können die Wahrscheinlichkeiten p_i wegen der großen Anzahl von Teilchen durch die relativen Häufigkeiten $\frac{N_i}{N}$ ersetzt werden:

$$p_i = \frac{N_i}{N} \quad (3.116)$$

Damit gilt für die Shannon-Entropie des Vielteilchensystems:

$$\begin{aligned} H_G &= N H_E \\ &= -N \sum_i p_i \ln p_i \\ &= -N \sum_i \frac{N_i}{N} \ln \frac{N_i}{N} \\ &= - \sum_i N_i (\ln N_i - \ln N) \\ &= - \sum_i N_i \ln N_i + \sum_i N_i \ln N \end{aligned} \quad (3.117)$$

Der Logarithmus im zweiten Term ist unabhängig vom Index und kann herausgehoben werden. Die Summe dieses Terms stellt dann die Gesamtteilchenzahl $N = \sum_i N_i$ dar. Damit gilt nun ganz allgemein für das Vielteilchensystem:

$$\boxed{H = - \sum_i N_i \ln N_i + N \ln N} \quad (3.118)$$

Diese Beziehung ist geeignet, den Brückenschlag zwischen der bisher recht formal eingeführten Shannon-Entropie und der thermodynamischen Entropie zu vollziehen, denn die rechte Seite von Gl. (3.118) tritt auch in der statistischen Mechanik auf und wird dort mit der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit in Beziehung gesetzt. Besonders deutlich wird das im Vergleich mit der Formulierung der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit W z.B. in [Kneubühl \(1994\)](#):

$$\boxed{W(N_1, N_2, N_3, \dots, N_j, \dots) = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots N_j! \dots}} \quad (3.119)$$

oder in guter Näherung durch

$$\ln W(N_1, N_2, N_3, \dots, N_j, \dots) = - \sum_j N_j \ln N_j + N \ln N \quad (3.120)$$

Bei der Darstellung von $\ln W$ wird die Näherung von J. Stirling (1692 - 1770) benutzt: $\ln x! \approx x(\ln x - 1) \approx x \ln x$ für große x .

Das Wesentliche dabei ist, dass die Variablen N_i in Gl. (3.118) und N_j in der Formulierung von Kneubühl, Gl. (3.120) die gleichen physikalischen Größen bezeichnen: Es sind die Besetzungszahlen der Zustände i , d.h. die Anzahl der Teilchen die sich im Zustand i befinden. Somit sind auch die linken Seiten der beiden Gleichungen gleich, und es gilt:

$$H = \ln W \quad (3.121)$$

Die Shannon-Entropie ist also der Logarithmus der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit! Mit

$$S = k_B \ln W \quad (3.122)$$

folgt daraus:

$$S = k_B H \quad (3.123)$$

Mit Gl. (3.123) wurde gezeigt, dass die Modellgleichungen der beiden Entropiekonzepte ineinander übergehen. Zusätzlich unterliegen sowohl die Shannon-Entropie H als auch die thermodynamische Wahrscheinlichkeit W einem Maximum-Prinzip. Jenes für H wurde in Gl. (3.114) vorausgesetzt, jenes für W ist in Kneubühl (1994) folgendermaßen formuliert:

Nach L. Boltzmann befindet sich ein System im Gleichgewicht, wenn die Besetzung $N_1, N_2, N_3, \dots, N_j, \dots$ unter den gegebenen Nebenbedingungen so ist, dass die thermodynamische Wahrscheinlichkeit ein Maximum hat:

$$W(N_1, N_2, N_3, \dots, N_j, \dots) = W_{\max} \quad \text{mit Nebenbedingungen}$$

Die Parallelitäten sind in Tabelle 3.3 nochmals zusammengefasst:

Shannon-Entropie H	Thermodynamische Wahrscheinlichkeit W
$H = -N \sum_i p_i \ln p_i$	$W = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots N_j! \dots}$
$\sum_i p_i = 1$	$\sum_j N_j = N$
$H_{\text{Gleichgewicht}} \rightarrow \text{max.}$	$W_{\text{Gleichgewicht}} \rightarrow \text{max.}$
$S = k_B H$	$S = k_B \ln W$

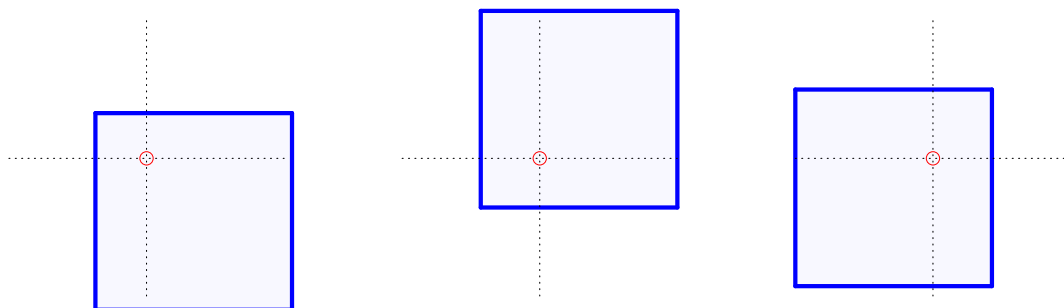
Tabelle 3.3. Vergleich Shannon-Entropie H und thermodynamische Wahrscheinlichkeit W

In allen Beziehungen der statistischen Thermodynamik und der chemischen Thermodynamik, welche die Entropie S enthalten, kann diese Größe gemäß Gl. (3.123) genauso gut durch $k_B H$ ersetzt werden.

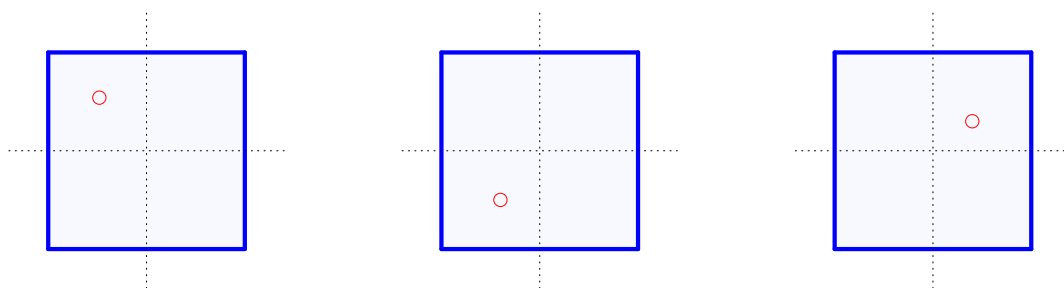
3.7.1. Die Bedeutung des Shannon-Formalismus

Worin liegt nun der Unterschied zwischen den beiden Entropie-Konzepten? Die Shannon-Entropie H kann offensichtlich mit dem Logarithmus der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit W gleichgesetzt werden. Abgesehen vom Logarithmus offenbart aber die Berechnungsweise den entscheidenden Unterschied: Die Shannon-Entropie berechnet sich aus den p_i im Verbund, wobei die p_i die Wahrscheinlichkeiten diskreter Molekülzustände im Verbund des Gesamtsystems darstellen, und somit alle möglichen Wechselwirkungen untereinander berücksichtigen. Das Modell kann auf molekularer Ebene schrittweise aufgebaut und verfeinert werden. Wie in Tabelle 3.3 dargestellt ist die Shannon-Entropie des Gesamtsystems immer eine homogene Funktion der Shannon-Entropie eines einzelnen Teilchens im Verbund. Die thermodynamische Wahrscheinlichkeit W hingegen geht von den makroskopischen Besetzungszahlen aus, sie beurteilt von vornherein das gesamte System, indem es alle Besetzungszahlen zueinander in Beziehung setzt.

Abbildung 3.3 soll genau diese beiden unterschiedlichen Aspekte veranschaulichen:



(a) Im Zuge des Shannon-Formalismus bleibt der Fokus auf das Teilchen gerichtet



(b) Im Zuge der statistischen Physik wird das Gesamtsystem betrachtet

Abbildung 3.3. Unterschiedliche Betrachtungsweise des Shannon-Formalismus 3.3a und der statistischen Physik 3.3b

Die Abbildungen 3.3a und 3.3b zeigen das System und ein hervorgehobenes Teilchen zu drei unterschiedlichen Zeitpunkten. Das Teilchen befindet sich dabei an drei verschiedenen Orten. Die Sicht des Shannon-Formalismus, Abb. 3.3a ist eine teilchenbezogene, sie behält immer das Teilchen im Fokus, die Systeme in Abb. 3.3a sind so angeordnet, dass das betrachtete Teilchen immer im Koordinatenkreuz positioniert ist. Die statistische Physik hingegen betrachtet immer das gesamte System, die drei Systeme in Abb. 3.3b sind in Bezug auf die Koordinatenachsen gleich angeordnet. Beide Abbildungen stellen jedoch den gleichen Sachverhalt dar, die Bilder sind offensichtlich identisch.

Zusammengefasst kann man also feststellen: die konventionelle statistische Physik beurteilt das gemittelte Gesamtsystem, der Shannon-Formalismus beschreibt das Gesamtsystem auf molekularer Ebene. Genau darin liegt das Potenzial des Shannon-Formalismus: durch die Beschreibung des Gesamtsystems mit den Zustände der Einzel-

teilchen im Verbund erlaubt er einen weitaus höheren Detaillierungsgrad in der thermodynamischen Modellierung, als dies in der statistischen Physik möglich ist.

4. Das ideale Gas

4.1. Grundlegendes

Das Modellbild des idealen Gases ist ein Vielteilchensystem bestehend aus wechselwirkungsfreien Punktteilchen. Die einzige physikalische Eigenschaft eines Punktteilchens ist seine Masse, es hat keine Ausdehnung. Der Zustand eines Punktteilchens - die Basis für den Shannon-Formalismus - ist sein mechanischer Zustand, wie er in der klassischen Mechanik definiert wird. Es sind dies die jeweils drei Koordinaten seines Geschwindigkeitsvektors \mathbf{v} und seines Ortsvektors \mathbf{r} . Die Bedeutung dieser Koordinaten liegt darin, dass sie die Gesamtenergie des Teilchens bestimmen: Der Geschwindigkeitsvektor legt über die Beziehung

$$e_{\text{kin}} = \frac{m\mathbf{v}^2}{2}$$

die kinetische Energie e_{kin} eines Teilchens mit der Masse m fest, während die Ortskoordinaten die Abstände zwischen den Teilchen und damit über deren Wechselwirkungen die potenzielle Energie festlegen:

$$e_{\text{pot}} = e_{\text{pot}}(\mathbf{r})$$

Die Punktteilchen des idealen Gases verspüren keine Wechselwirkungen, und sie haben nur kinetische Energie. Reale Gase unterliegen allerdings Wechselwirkungen, und der potenzielle Anteil darf nicht vernachlässigt werden.

4.1.1. Kontinuierliche und diskrete Zustände

Bei den sechs Komponenten der beiden Vektoren \mathbf{v} und \mathbf{r} handelt es sich um kontinuierliche Größen, im Gegensatz zu den diskreten Zufallsgrößen, wie sie für die Berechnung der Shannon-Entropie gebraucht werden. Die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein Teilchen

in einem ganz bestimmten Zustand befindet, welcher durch die exakten Werte der sechs Komponenten von \mathbf{v} und \mathbf{r} gegeben ist, ist mathematisch betrachtet sogar null, denn für kontinuierliche Größen gibt es, auch unter der Nebenbedingung einer endlichen kinetischen Energie aller Teilchen unendlich viele mögliche Zustände. Um dennoch den im vorigen Kapitel dargestellten Shannon-Formalismus anwenden zu können werden die kontinuierlichen Zufallsgrößen diskretisiert. Es wird z.B. die kontinuierliche Größe x in diskrete Werte $x_j = j \, dx$ unterteilt. dx kann beliebig klein gewählt werden, womit im Grenzübergang $dx \rightarrow 0$ der kontinuierliche Fall miteingeschlossen ist. Dies ist der Weg der in der vorliegenden Arbeit beschrrieben wird. Die auf diese Weise diskretisierten Zustände j werden der Einfachheit halber weiterhin als „diskrete Zustände“ bezeichnet.

4.1.2. Shannon-Entropie eines Punktteilchens

Sei z_j die Wahrscheinlichkeit, dass sich das Teilchen im diskreten Zustand j befindet. Dieser Zustand ist eine Funktion seiner aktuellen, diskreten Geschwindigkeits- und Ortsvektoren \mathbf{v} und \mathbf{r} . Das soll symbolisch in der Form $z_j = z_j(\mathbf{v}, \mathbf{r})$ ausgedrückt werden. Auf Indizes zur Kennzeichnung der diskreten Geschwindigkeits- und Ortsvektoren wird hier der Übersicht halber verzichtet. Die entsprechende Wahrscheinlichkeitsverteilung ist $\{\bar{w}\}$. Die Shannon-Entropie H_E eines einzelnen Punktteilchens ist somit ebenfalls eine Funktion der Geschwindigkeits- und Ortskoordinaten:

$$H_E(\bar{z}) = H_E(z_j(\mathbf{v}, \mathbf{r})) = - \sum_j z_j(\mathbf{v}, \mathbf{r}) \ln z_j(\mathbf{v}, \mathbf{r}) \quad (4.1)$$

Auf einen Unterschied zu den Würfelbeispielen muss hier gesondert aufmerksam gemacht werden: Der Zustand eines einzelnen Würfels ist gegeben durch den aktuellen Wert **einer** Zufallsvariablen, nämlich der gewürfelten Augenzahl. Der Zustand eines Punktteilchens ist hingegen gegeben durch die **sechs** aktuellen Werte seiner Geschwindigkeits- und Ortskoordinaten, also durch sechs Zufallsvariablen. Das Punktteilchen stellt also ein kleines „zusammengesetztes“ System aus sechs Zufallsgrößen dar.

4.1.3. Geschwindigkeits- und Ortszustände

Die hier betrachteten thermodynamischen Systeme sind isotrop, das heißt, dass kein Ort und keine Richtung ausgezeichnet sind. Aus der Kenntnis des Ortsvektors lässt

sich keine zusätzliche Aussage über seinen Geschwindigkeitsvektor gewinnen, und bei gegebenem Geschwindigkeitsvektor lässt sich nichts Zusätzliches über den Ortsvektor aussagen. Aus Sicht der Statistik sind also Ortszustände und Geschwindigkeitszustände unabhängig, und die Wahrscheinlichkeit z_j des Teilchenzustandes j ist das Produkt der Wahrscheinlichkeiten p_v des Geschwindigkeitszustandes v und q_r des Ortszustandes r (siehe auch die Diskussion zu den Gleichungen (3.46), (3.47) und (3.48)):

$$z_j(\mathbf{v}, \mathbf{r}) = p_v(\mathbf{v}) \cdot q_r(\mathbf{r}) \quad (4.2)$$

mit

$$\sum_j z_j = \sum_v p_v = \sum_r q_r = 1$$

Für die Berechnung der Shannon-Entropie bedeutet das:

$$H_E(\bar{w}) = - \sum_j z_j \ln z_j \quad (4.3)$$

$$= - \sum_v \sum_r p_v q_r \ln(p_v q_r) \quad (4.4)$$

$$= - \sum_v p_v \sum_r q_r (\ln p_v + \ln q_r) \quad (4.5)$$

$$= - \sum_v p_v \ln p_v - \sum_r q_r \ln q_r \quad (4.6)$$

Die Shannon-Entropie H des Gesamtsystems ist wegen Gl. (3.114) gegeben durch die Shannon-Entropie des Einzelteilchens multipliziert mit der Gesamtteilchenzahl:

$$H = -N \sum_v p_v \ln p_v - N \sum_r q_r \ln q_r \quad (4.7)$$

Die Wahrscheinlichkeiten dürfen durch die relativen Häufigkeiten ersetzt werden, wodurch die Besetzungszahlen P_v und Q_r eingeführt werden:

$$p_v = \frac{P_v}{N} \quad (4.8)$$

$$q_r = \frac{Q_r}{N} \quad (4.9)$$

Wegen

$$\sum_v p_v = \sum_r q_r = 1$$

gilt auch

$$\sum_v P_v = \sum_r Q_r = N ,$$

und somit werden die Wahrscheinlichkeiten ersetzt durch:

$$p_v = \frac{P_v}{\sum_l P_l} \tag{4.10}$$

$$q_r = \frac{Q_r}{\sum_l Q_l} \tag{4.11}$$

Damit lautet die Shannon-Entropie des Gesamtsystems:

$$H = - \sum_v P_v \ln \frac{P_v}{\sum_l P_l} - \sum_r Q_r \ln \frac{Q_r}{\sum_l Q_l} \tag{4.12}$$

Auf der rechten Seite der letzten Zeile stehen nun die Ausdrücke für die Shannon-Entropie der Wahrscheinlichkeitsverteilungen für die Ortszustände und der Geschwindigkeitszustände ausgedrückt durch die entsprechenden Besetzungszahlen:

$$H = H_{kin} + H_{pot} \tag{4.13}$$

$$H_{kin} = - \sum_v P_v \ln \frac{P_v}{\sum_l P_l} \tag{4.14}$$

$$H_{pot} = - \sum_r Q_r \ln \frac{Q_r}{\sum_l Q_l} \tag{4.15}$$

Die Shannon-Entropie spaltet also in zwei Terme auf. Der kinetische Term H_{kin} hängt nur von den Geschwindigkeitszuständen mit den Besetzungszahlen P_v ab, der Ortsterm H_{pot} nur von den Ortszuständen mit den Besetzungszahlen Q_r . Der Ortsterm H_{pot} wird aus Gründen, die später nachvollziehbar sind, *potenzieller* Term genannt.

In den nächsten beiden Abschnitten erfolgt die genaue Formulierung der Geschwindigkeits- und Ortszustände.

4.2. Geschwindigkeitszustände

Der Geschwindigkeitszustand eines Teilchens ist durch die drei kartesischen Komponenten seines Geschwindigkeitsvektors $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$ eindeutig definiert (siehe Abb. 4.1a). Jeder Punkt in diesem Raum entspricht genau einem möglichen Geschwindigkeitszustand des Teilchens. Die bereits erwähnte Isotropie legt aber den Übergang zu sphärischen Koordinaten (Abb. 4.1b) nahe:

$$(v_x, v_y, v_z) \rightarrow (v, \vartheta, \varphi) \quad (4.16)$$

Dabei ist

$$v = |\mathbf{v}| = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$$

der Geschwindigkeitsbetrag des Teilchens, und ϑ und φ geben seine Bewegungsrichtung an.

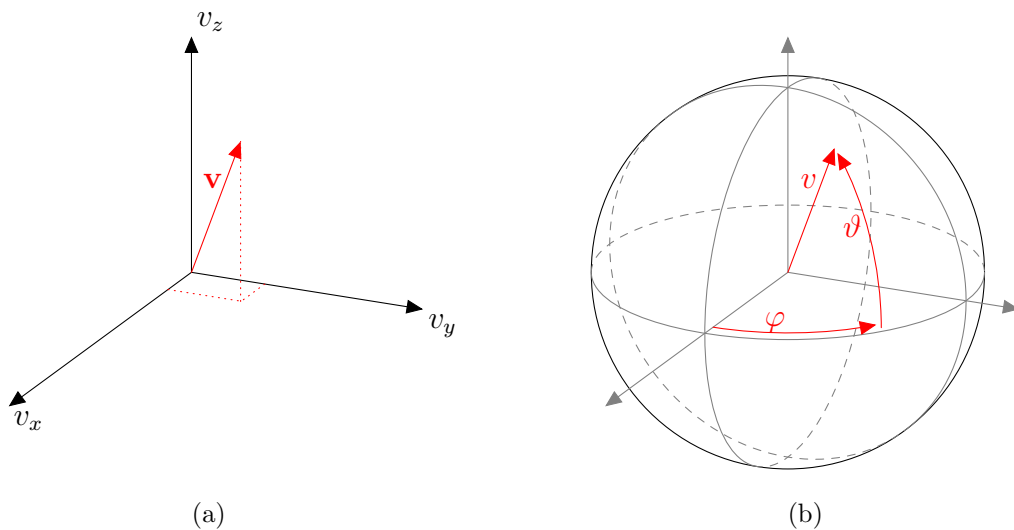


Abbildung 4.1. Geschwindigkeitsvektor im kartesischen (4.1a) und sphärischen (4.1b) Koordinatensystem. Jeder Raumpunkt entspricht einem möglichen Geschwindigkeitszustand des Teilchens.

Es ist zweckmäßig, die Wahrscheinlichkeiten der Geschwindigkeitszustände bzw. die entsprechenden Besetzungszahlen dreifach zu indizieren. An die Stelle von $p_v(\mathbf{v})$ in Gl.

(4.2) tritt nun:

$$p_v(\mathbf{v}) \rightarrow \hat{p}_{jlm}(v, \vartheta, \varphi) \quad (4.17)$$

Isotropie bedeutet nun, dass alle Zustände mit einer bestimmten Geschwindigkeit v gleich wahrscheinlich sind. Im sphärischen Koordinatensystem (Abb. 4.1b) entspricht das allen Zuständen, welche sich auf einer Kugelfläche mit dem Radius v befinden. Dies ermöglicht in Anlehnung an die Ausführungen über die Entartung in Abschnitt 3.4 die Zusammenfassung von Geschwindigkeitszuständen zu Klassen gleicher Geschwindigkeit.

Geschwindigkeitsklassen Sei \hat{p}_{jlm} die Wahrscheinlichkeit dass das Teilchen den sphärischen Geschwindigkeitsvektor $(v_j, \vartheta_l, \varphi_m)$ besitzt. Die Indizes j, l, m kennzeichnen hier keine Vektorkomponenten, sondern diskrete v, ϑ, φ - Werte. Die Beschreibung der Diskretisierung der an und für sich kontinuierlichen Variablen v, ϑ, φ erfolgt weiter unten. Die entsprechende Wahrscheinlichkeitsverteilung lautet dann:

$$\{\widehat{p}\} = \left\{ \underbrace{\hat{p}_{111}, \dots, \hat{p}_{1lm}, \dots}_{\sum_l \sum_m \hat{p}_{1lm} \equiv \hat{w}_1}, \underbrace{\hat{p}_{211}, \dots, \hat{p}_{2lm}, \dots}_{\sum_l \sum_m \hat{p}_{2lm} \equiv \hat{w}_2}, \dots, \underbrace{\hat{p}_{j11}, \dots, \hat{p}_{jlm}, \dots, \dots}_{\sum_l \sum_m \hat{p}_{jlm} \equiv \hat{w}_j} \right\} \quad (4.18)$$

Hier wurden Einzelzustände zu Klassen gleicher Geschwindigkeit zusammengefasst. Alle Elemente einer Klasse sind wegen der Isotropie gleich wahrscheinlich.

$$\hat{w}_j = \sum_l \sum_m \hat{p}_{jlm} \quad (4.19)$$

ist die Summe der Wahrscheinlichkeiten **aller** Zustände mit der Geschwindigkeit v_j und gibt somit die Wahrscheinlichkeit an, dass das Teilchen die Geschwindigkeit v_j besitzt. \hat{w}_j ist also die Klassenwahrscheinlichkeit. Wird die Anzahl der Zustände in der Klasse j mit \hat{g}_j bezeichnet, dann ist die Shannon-Entropie H_E eines Teilchens, wie in Abschnitt 3.4 gezeigt wurde, analog zu Gl. (3.44) gegeben durch:

$$H_E(\widehat{p}) = - \sum_j \sum_l \sum_m \hat{p}_{jlm} \ln \hat{p}_{jlm} = - \sum_j \hat{w}_j \ln \frac{\hat{w}_j}{\hat{g}_j} \quad (4.20)$$

Der Faktor \hat{g}_j ist die Entartung der Geschwindigkeit.

Energieklassen Es ist jedoch üblicher, die Geschwindigkeitsverteilung von Teilchen zu Klassen gleicher kinetischer Energie zusammenzufassen. Jedem Geschwindigkeitswert v ist ja über die Beziehung

$$e = \frac{mv^2}{2} \quad (4.21)$$

genau ein Wert der kinetischen Energie e zugeordnet. Wie bei den Geschwindigkeitsklassen sind wegen der Isotropie auch die Zustände aller Energieklassen gleich wahrscheinlich.

Sei nun p_{ilm} die Wahrscheinlichkeit, dass das Teilchen die kinetische Energie e_i sowie die beiden Richtungskomponenten (ϑ_l, φ_m) besitzt. Dann ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung analog zur Darstellung in Gl. (4.18) gegeben durch:

$$\{\bar{p}\} = \left\{ \underbrace{p_{111}, \dots, p_{1lm}, \dots}_{\sum_l \sum_m p_{1lm} \equiv w_1}, \underbrace{p_{211}, \dots, p_{2lm}, \dots}_{\sum_l \sum_m p_{2lm} \equiv w_2}, \dots, \underbrace{p_{i11}, \dots, p_{ilm}, \dots}_{\sum_l \sum_m p_{ilm} \equiv w_i}, \dots \right\} \quad (4.22)$$

$$w_i = \sum_l \sum_m p_{ilm} \quad (4.23)$$

ist nun die Wahrscheinlichkeit, dass das Teilchen die Energie e_i besitzt. w_i ist die Klassenwahrscheinlichkeit, und mit dem Entartungsfaktor g_i lautet die Shannon-Entropie analog zu Gl. (3.44) in Abschnitt 3.4 bzw. Gl. (4.20):

$$H_E(\bar{p}) = - \sum_i \sum_l \sum_m p_{ilm} \ln p_{ilm} = - \sum_i w_i \ln \frac{w_i}{g_i} \quad (4.24)$$

Dieser Ausdruck gibt den kinetischen (durch die kinetischen Energien festgelegten) Anteil der Shannon-Entropie eines einzelnen Teilchens an. Der kinetische Anteil der Shannon-Entropie des Gesamtsystems ist dann:

$$H_{\text{kin}} = -N \cdot \sum_i w_i \ln \frac{w_i}{g_i} \quad (4.25)$$

Wie vorhin (Gln. (4.8) bis (4.11)) werden nun die Besetzungszahlen N_i für die Energie-

klassen eingeführt:

$$w_i = \frac{N_i}{N} \quad (4.26)$$

$$\sum_i N_i = N \quad (4.27)$$

$$\Rightarrow w_i = \frac{N_i}{\sum_l N_l} \quad (4.28)$$

Damit erhält man den kinetischen Anteil der Shannon-Entropie allein als Funktion der Besetzungszahlen N_i :

$$H_{\text{kin}} = - \sum_i N_i \ln \frac{N_i}{g_i \sum_l N_l} \quad (4.29)$$

Abbildung 4.2 stellt den Zusammenhang zwischen den diskreten Energieklassen und den Besetzungszahlen schematisch dar.

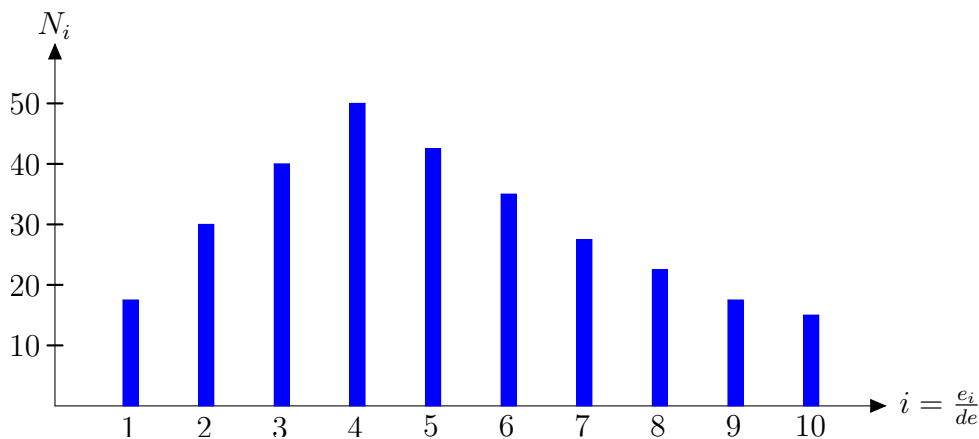


Abbildung 4.2. Diskretisierung der kinetischen Energie

Nun folgend wird der Entartungsfaktor g_i berechnet. Das Vorgehen ist jedoch, zunächst die Entartung der Geschwindigkeit \hat{g}_j darzustellen und daraus die Entartung der kinetischen Energie g_i abzuleiten.

Der Entartungsfaktor Für kontinuierliche Verteilungen ist jede Klasse mit unendlich vielen Zuständen besetzt. Anhand von Abb. 4.3 wird nun die Diskretisierung fol-

gendermaßen durchgeführt, wobei die Abbildung aus Gründen der Übersichtlichkeit nur einen 2-dimensionalen Schnitt in der x - y -Ebene der Kugelflächen von Abb. 4.1b darstellt.

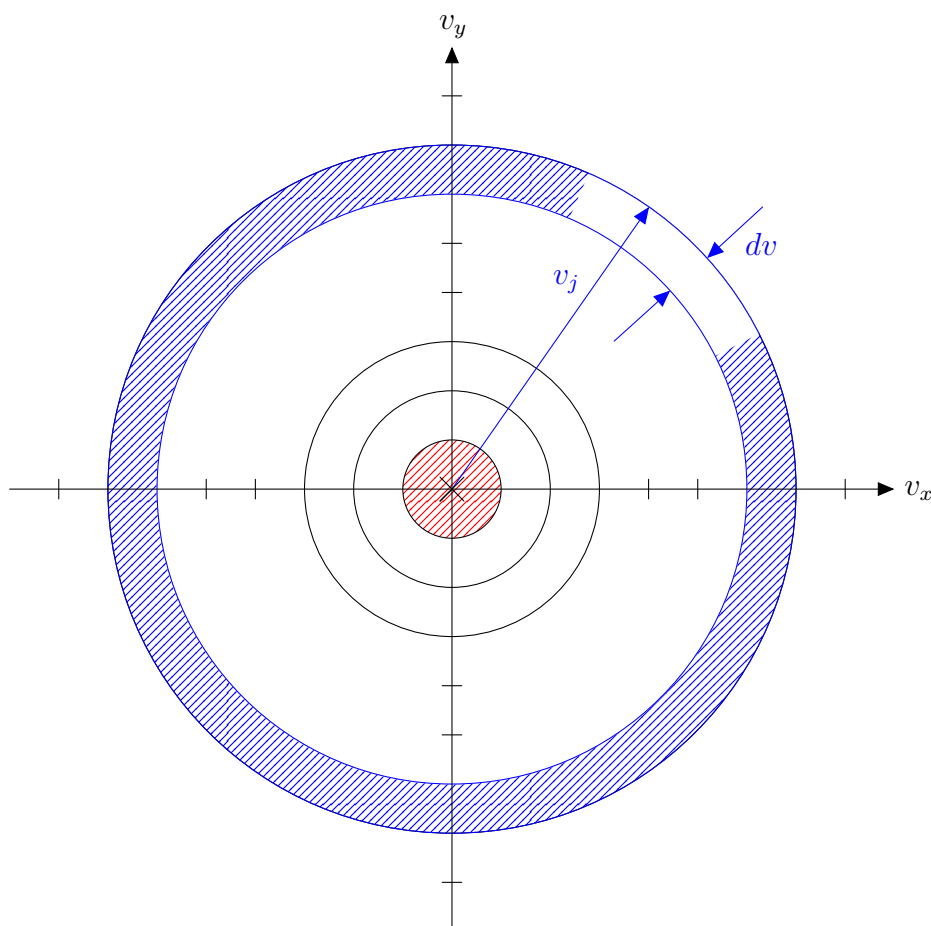


Abbildung 4.3. Diskretisierung des Geschwindigkeitsbetrages: 2-dimensionaler Schnitt in der x - y -Ebene, das 'X' im Zentrum symbolisiert die aus der x - y -Ebene hervortretende z -Achse. Der innerste, rot schraffierte Bereich bildet die Klasse $j = 1$.

Es werden Kugelschalen gebildet mit jeweils einer Schichtdicke dv . Die Klasse j fasst nun alle möglichen Zustände jener Kugelschale zusammen, deren äußerer Radius das j -Fache von dv ist (der blau schraffierte Bereich in Abb. 4.3). Der Geschwindigkeitswert

all dieser Zustände ist durch den äußeren Radius gegeben:

$$v_j = j \, dv \quad (4.30)$$

Die kleinste Klasse hat den Index 1 und bildet in Abb. 4.3 die innerste Kugelschale um den Ursprung mit dem Radius dv (rot schraffierter Bereich). Die Geschwindigkeit dieser Zustände ist

$$v_1 = 1 \, dv . \quad (4.31)$$

Der entscheidende Schritt liegt nun darin, die Anzahl dZ_j der Zustände dieser Klasse proportional zum Volumen dieser Kugelschale zu setzen:

$$dZ_j \propto 4\pi v_j^2 dv \quad (4.32)$$

Tatsächlich ist wegen des kontinuierlichen Charakters der Variablen diese Anzahl unendlich groß. Gedanklich aber kann man sich eine endliche „Zustandsdichte“ entsprechend des oben bereits erläuterten diskretisierten Bildes, Abb. 4.2 vorstellen, z.B. in Form von gleichmäßig über den gesamten Raum verteilten Zustandspunkten. Dann ist die angenommene Proportionalität offensichtlich eine Näherung, die umso besser erfüllt ist, je feiner das Netz der gedachten Zustandspunkte ist. Sei c die Proportionalitätskonstante, dann gilt nun:

$$dZ_j = c \cdot 4\pi v_j^2 dv \quad (4.33)$$

dZ_j ist der in Gl. (4.20) einzusetzende Entartungsfaktor \hat{g}_j der Geschwindigkeit.

Um nun daraus die Entartung der kinetischen Energie abzuleiten ist es von Vorteil, Gl. (4.33) kontinuierlich darzustellen. Das passiert formal durch den Grenzübergang $dv \rightarrow 0$. Dann ist dv eine infinitesimale Größe, aus der diskreten Variable v_j wird v und dZ_j geht über in dZ :

$$dZ = c \cdot 4\pi v^2 dv \quad (4.34)$$

Aus Gl. (4.21) folgt:

$$dv = \frac{de}{\sqrt{2em}} \quad (4.35)$$

Eingesetzt in Gl. (4.34) ergibt:

$$dZ = c \cdot 2\pi \left(\frac{2}{m}\right)^{3/2} \sqrt{e} de \quad (4.36)$$

Daraus kann nun in umgekehrter Argumentation wieder die diskrete Darstellung gewonnen werden mit $dZ \rightarrow dZ_i$ und $e \rightarrow e_i$, wobei sich benachbarte e_i Werte jeweils um die Konstante de unterscheiden. Zur Unterscheidung von den Geschwindigkeitsklassen wird hier der Index i verwendet:

$$dZ_i = c \cdot 2\pi \left(\frac{2}{m}\right)^{3/2} \sqrt{e_i} de \quad (4.37)$$

dZ_i ist der in Gl. (4.24) einzusetzende Entartungsfaktor g_i der kinetischen Energie. Alle konstanten Faktoren und somit auch das für alle Klassen gleiche de können nun in die Konstante c einfließen:

$$g_i = c \cdot \sqrt{e_i} \quad (4.38)$$

Wegen $e_i = i de$ kann die Entartung nochmals einfacher dargestellt werden, wenn de durch die Konstante c berücksichtigt wird:

$$\boxed{g_i = c \cdot \sqrt{i}} \quad (4.39)$$

Später wird sich auch herausstellen, dass der genaue Wert für c unerheblich ist. An dieser Stelle ist das jedoch noch nicht erkennbar, und c wird deshalb mitgeführt.

Entartung in ein und zwei Dimensionen Die Bewegung eines Teilchens in drei Dimensionen wird durch die drei Komponenten des Geschwindigkeitsvektors beschrieben. Wegen der Isotropie wurde dabei auf sphärische Koordinaten übergegangen, und

der Geschwindigkeitszustand wurde durch Gl. (4.17) dargestellt:

$$p_v(\mathbf{v}) \rightarrow \widehat{p}_{jlm}(v, \vartheta, \varphi)$$

Bleibt man in kartesischen Koordinaten, dann tritt an Stelle dieses Ausdrucks:

$$p_v(\mathbf{v}) \rightarrow \widetilde{p}_{jlm}(v_x, v_y, v_z) \quad (4.40)$$

\widetilde{p}_{jlm} ist die Wahrscheinlichkeit, dass das Teilchen den diskretisierten Geschwindigkeitsvektor $v_{x,j}, v_{y,l}, v_{z,m}$ besitzt. Die Indizes j, l und m kennzeichnen also diskrete v_x, v_y und v_z Werte. Die Isotropie kann nun so gedeutet werden, dass die entsprechenden Wahrscheinlichkeitsverteilungen der diskreten Geschwindigkeitskomponenten gleich und als Zufallsvariable auch unabhängig sind:

$$\{v_x\} = \{v_y\} = \{v_z\}$$

Es genügt also, die Wahrscheinlichkeitsverteilung in einer Dimension zu berechnen, und man kann damit ebenso die Wahrscheinlichkeitsverteilung für den allgemeinen 3-dimensionalen Fall berechnen. Durch den Wechsel von den 1-dimensionalen Geschwindigkeitszuständen auf die 1-dimensionalen Energiezustände tritt wieder ein Entartungsfaktor auf, der sich aber vom 3-dimensionalen Fall unterscheidet:

$$1\text{D: } g_i = c \cdot \frac{1}{\sqrt{i}} \quad (4.41)$$

Die Herleitung ist in Appendix E angegeben.

Schließlich kann auch die Verteilung der Geschwindigkeitskomponenten in 2 Dimensionen, was einer Projektion des Geschwindigkeitsvektors auf eine Fläche entspricht, berechnet werden. Der entsprechende Entartungsfaktor für die Umrechnung auf Energiezustände ist dann:

$$2\text{D: } g_i = c \quad (4.42)$$

In diesem Fall ist der Entartungsfaktor für alle Zustände gleich und eine Konstante. Die Herleitung ist ebenfalls in Appendix E angegeben.

In der weiteren Behandlung des idealen Gases werden die Ergebnisse der Energie-

verteilung in allen drei Dimensionen angegeben werden. Deshalb wird im Sinne der Allgemeinheit der Entartungsfaktor symbolisch als g_i weitergeführt. Zusammengefasst nun noch einmal die Entartungsfaktoren in den drei Dimensionen:

$$1\text{D: } g_i = \text{const} \cdot \frac{1}{\sqrt{i}} \quad (4.43a)$$

$$2\text{D: } g_i = \text{const} \quad (4.43b)$$

$$3\text{D: } g_i = \text{const} \cdot \sqrt{i} \quad (4.43c)$$

4.3. Ortszustände

Der Ortszustand eines Teilchens ist gegeben durch seine Ortskoordinaten. Die wahre Bedeutung der Ortskoordinaten liegt aber darin, dass sie bei gegebenen Wechselwirkungspotenzialen zwischen den Teilchen die potenzielle Energie jedes Teilchens festlegen. Das heißt, man kann den Ortszustand eines Teilchens auch als seinen „Potenzielle Energie“-Zustand deuten. Deshalb wird der Anteil der Shannon-Entropie, welcher durch die Ortszustände definiert wird, als *potenzieller* Anteil bezeichnet. Interessant ist, dass der Ortszustand auch ohne potenzielle Energie wie im Falle des idealen Gases genau festgelegt werden muss.

Die einfachste Weise, die kontinuierliche Größe „Ortsvektor“ zu diskretisieren besteht darin, das Systemvolumen in eine bestimmte Anzahl gleich großer Volumszellen zu unterteilen und jede Volumszelle durch einen Index zu kennzeichnen, wie in Abbildung 4.4 angedeutet ist. Der Index hat also die Bedeutung der Adresse, und der Zustand eines Teilchens ist einfach seine Adresse. Alle Zellen haben die gleiche Größe V_0 , und innerhalb dieser Zelle ist der genaue Ort des Teilchens nicht näher definiert.

Der Zahlenwert der Shannon-Entropie wird von der konkreten Wahl der Zellengröße (bzw. völlig gleichbedeutend: der Anzahl m der Zellen im Systemvolumen V) abhängen. Die physikalischen Konsequenzen jedoch (z.B. die abgeleitete Zustandsgleichung) werden davon nicht betroffen sein. Dies ist in Analogie zur Wahl der Größe de bei der Diskretisierung der kinetischen Energie (Abschnitt 4.2) zu sehen. Es gilt also die Beziehung:

$$m = \frac{V}{V_0} \quad (4.44)$$

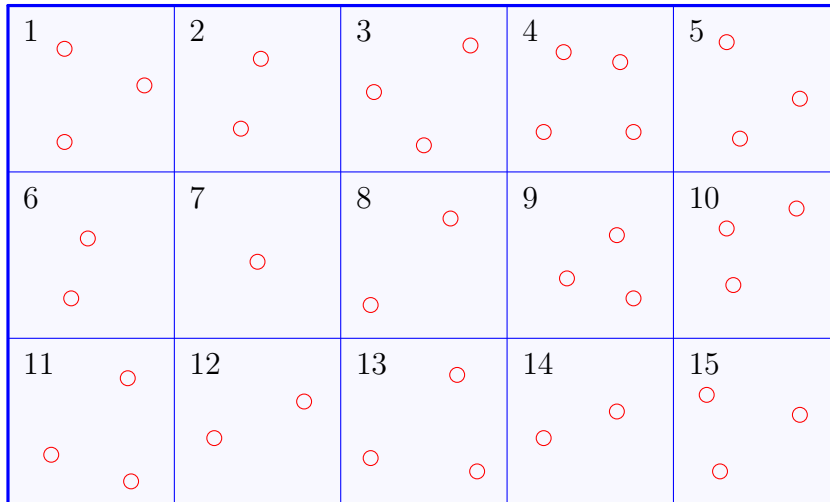


Abbildung 4.4. Volumszellen als Diskretisierung der Ortszustände

Der Zustand eines Teilchens ist dann gegeben durch seinen Zellenindex. Das bedeutet, dass q_r in Gl. (4.7) die Wahrscheinlichkeit angibt, dass sich das Teilchen in der Zelle r befindet. Die Zahlen M_r der Teilchen in der Zelle r sind die Besetzungszahlen (vergleiche mit Gl. (4.15)):

$$Q_r = M_r = N q_r \quad (4.45)$$

$$\sum_r M_r = N \quad (4.46)$$

$$M_r = N q_r = \sum_k M_k q_k \quad (4.47)$$

Somit:

$$H_{\text{pot}} = - \sum_r M_r \ln \frac{M_r}{\sum_l M_l} \quad (4.48)$$

Wegen der Isotropie sind alle Zellen und somit alle Ortszustände gleich wahrscheinlich:

$$q_r = \text{const} \text{ bzw. } M_r = \text{const} ,$$

und da die Zahl der Zellen mit m gegeben ist:

$$q_r = \frac{1}{m} \quad \forall r \quad (4.49)$$

$$M_r = \frac{N}{m} \quad (4.50)$$

$$= \frac{\sum_k M_k}{m} \quad \forall r \quad (4.51)$$

Einsetzen in Gl. (4.48) ergibt:

$$H_{\text{pot}} = - \sum_r \frac{N}{m} \ln \frac{N}{m \sum_l M_l} \quad (4.52)$$

$$= - \sum_r \frac{N}{m} \ln \frac{1}{m} \quad (4.53)$$

$$= \sum_r \frac{N}{m} \ln m \quad (4.54)$$

Die Summation ist über alle Ortszustände, also über alle m Zellen durchzuführen. Die Summation über alle $r = 1 \dots m$ Zustände kann, da alle Terme vom Index r unabhängig sind, durch die Multiplikation mit m ersetzt werden:

$$H_{\text{pot}} = m \frac{N}{m} \ln m \quad (4.55)$$

$$= N \ln m \quad (4.56)$$

Mit Gl. (4.44) und unter Verwendung von (4.51) lautet nun der potenzielle Anteil der Shannon-Entropie als Funktion der Besetzungszahlen M_k :

$$\boxed{H_{\text{pot}} = \sum_k M_k \ln \frac{V}{V_0}} \quad (4.57)$$

4.4. Das vollständige Gleichungssystem

Die Entropie Die Shannon-Entropie des idealen Gases ist gegeben durch Gl. (4.13):

$$H = H_{\text{kin}} + H_{\text{pot}}$$

mit H_{kin} und H_{pot} gemäß Gln. (4.29) und (4.57):

$$H_{\text{kin}} = - \sum_i N_i \ln \frac{N_i}{g_i \sum_l N_l}$$

$$H_{\text{pot}} = \sum_k M_k \cdot \ln \frac{V}{V_0}$$

Die Summation umfasst alle Energieklassen. Gemäß Gl. (4.31) durchläuft der Index i alle Werte im Bereich $i = 1 \dots \infty$ (siehe auch Abb. 4.3). g_i ist der Entartungsfaktor der kinetschen Energie und ist durch Gl. (4.39) gegeben:

$$g_i = c \cdot \sqrt{i}$$

Die gesamte Shannon-Entropie des idealen Gases ist somit:

$$H = - \sum_i N_i \ln \frac{N_i}{g_i \sum_l N_l} + \sum_k M_k \cdot \ln \frac{V}{V_0}, \quad (4.58)$$

und die thermodynamische Entropie ist wegen $S = k_B H$ (siehe Gl. (3.123) in Abschnitt 3.7):

$$S = -k_B \sum_i N_i \ln \frac{N_i}{g_i \sum_l N_l} + k_B \sum_k M_k \cdot \ln \frac{V}{V_0} \quad (4.59)$$

Die Aufgabe besteht darin, die dieser Gleichung zugrundeliegenden und durch die relativen Besetzungszahlen definierten Wahrscheinlichkeiten $w_i = \frac{N_i}{N}$ und $q_k = \frac{M_k}{M}$ (Gln. (4.26) und (4.45)) so zu bestimmen, dass die Shannon-Entropie H des gesamten Systems maximal wird. Statt der Wahrscheinlichkeiten können auch die Besetzungszahlen N_i und M_k variiert werden.

Die Gleichungen (4.58) und (4.59) unterscheiden sich nur durch die Boltzmannkonstante k_B . Um im Weiteren mit der vertrauten thermodynamischen Entropie zu arbeiten wird deshalb gleich auf die Extremalisierung der thermodynamischen Entropie Gl. (4.59) übergegangen.

$$\boxed{S = -k_B \sum_i N_i \ln \frac{N_i}{g_i N} + k_B \sum_k M_k \ln \frac{V}{V_0}} \quad (4.60)$$

In dieser Gleichung sind für die Extremalisierung von S die Besetzungszahlen N_i und M_k zu variieren.

Nun ist die Frage, welche Nebenbedingungen vorzugeben sind. Die Antwort kann aus der Gibbs'schen Fundamentalgleichung in der Form

$$S = S(U, V, N) \tag{4.61}$$

abgeleitet werden. U ist die innere Energie und V das Volumen des Systems. Die Gleichung besagt, dass die thermodynamische Entropie als Funktion der drei extensiven Größen innere Energie, Systemvolumen und Teilchenzahl gegeben ist. Die Teilchenzahl dient dabei in den beiden Ausdrücken (4.27) und (4.46) als Nebenbedingung:

$$\begin{aligned} \sum_i N_i &= N \\ \sum_k M_k &= N \end{aligned}$$

Das Volumen ist mit Gl. (4.44) gegeben:

$$V = mV_0$$

Es bleibt noch die innere Energie zu formulieren. Ganz allgemein setzt sie sich aus einem kinetischen Anteil zusammen, welcher die Translations-, Oszillations- und Rotationsfreiheitsgrade umfasst, und einem potenziellen Anteil, welcher die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen berücksichtigt. Einatomigen Gasen, wozu auch das ideale Gas zu zählen ist, steht von den kinetischen Freiheitsgraden nur der translatorische Anteil zur Verfügung, also die reine Bewegungsenergie der Teilchen. Der potenzielle Anteil des idealen Gases ist definitionsgemäß null. Die gesamte innere Energie besteht also aus der Summe der kinetischen Energien e_{kin} aller Teilchen. Diese lässt sich mit den Besetzungszahlen N_i bequem formulieren, denn alle N_i Teilchen der Energieklasse i besitzen die kinetische Energie $i de$. Somit ist die gesamte kinetische Energie, und damit die innere Energie des idealen Gases gegeben durch:

$$U = U_{\text{kin}} = \sum_i N_i i de \tag{4.62}$$

Die Lagrange-Methode Das geeignete Verfahren zur Bestimmung des Maximums der Entropie S unter Variation der Besetzungszahlen N_i und M_k und unter Berücksichtigung der Nebenbedingungen U , V und N ist die Methode der Lagrange-Multiplikatoren. Dabei wird eine Formulierung der Entropie wie in Kapitel 2, Gl. (2.2) erläutert angestrebt:

$$S = S(U, V, N)$$

Zunächst werden nochmals die unter Verwendung der Besetzungszahlen N_i und M_k modellierte Zielfunktion und die Nebenbedingungen zusammengefasst:

$$\begin{aligned} S(N_i, M_k) &= S_{\text{kin}}(N_i) + S_{\text{pot}}(M_k) \\ &= -k_B \sum_i N_i \ln \frac{N_i}{g_i \sum_j N_j} + k_B \sum_k M_k \cdot \ln \frac{V}{V_0} \end{aligned} \quad (4.63a)$$

$$N(N_i) = \sum_i N_i \quad (4.63b)$$

$$N(M_k) = \sum_k M_k \quad (4.63c)$$

$$\begin{aligned} U(N_i, M_k) &= U_{\text{kin}}(N_i) \\ &= \sum_i i N_i \quad (4.63d) \end{aligned}$$

$$V(M_k) = V_0 \quad (4.63e)$$

Dabei kennzeichnen die Symbole N , U und V die als Nebenbedingungen vorgegebenen numerischen Werte, während $N(N_i)$, $U(N_i)$, $N(M_k)$ und $V(M_k)$ die entsprechenden Funktionen in Abhängigkeit der Besetzungszahlen N_i bzw. M_k sind. Auffallend ist, dass die Gesamtteilchenzahl N den Wert für zwei Nebenbedingungen darstellt. Es sind dies die zwei ursprünglichen Normierungsbedingungen für die Wahrscheinlichkeiten w_i und q_k . Die Abhängigkeit des Volumens von den M_k ist hier formal angeschrieben: für reale Gase besteht i.A. ein Zusammenhang zwischen dem Systemvolumen und der von den Ortszuständen abhängigen potenziellen Energie. Da diese beim idealen Gas jedoch verschwindet, ist das Volumen hier tatsächlich keine einschränkende Nebenbedingung.

Nun wird die Hilfsfunktion F gebildet:

$$\begin{aligned}
 F(N_i, M_k) &= S(N_i, M_k) - \lambda_1 (N - N(N_i)) & (4.64) \\
 &\quad - \lambda_2 (U - U(N_i, M_k)) \\
 &\quad - \lambda_3 (N - N(M_k)) \\
 &\quad - \lambda_4 (V - V(M_k))
 \end{aligned}$$

Die Ableitungen nach allen Besetzungszahlen müssen verschwinden:

$$\frac{\partial F(N_i, M_k)}{\partial N_i} = 0 \quad \forall i \quad (4.65a)$$

$$\frac{\partial F(N_i, M_k)}{\partial M_k} = 0 \quad \forall k \quad (4.65b)$$

Mit den Gln. (4.63) folgt daraus:

$$\frac{\partial S_{\text{kin}}(N_i)}{\partial N_i} + \lambda_1 \left(\frac{\partial N(N_i)}{\partial N_i} \right) + \lambda_2 \left(\frac{\partial U_{\text{kin}}(N_i)}{\partial N_i} \right) = 0 \quad \forall i \quad (4.66a)$$

$$\frac{\partial S_{\text{pot}}(M_k)}{\partial M_k} + \lambda_3 \left(\frac{\partial N(M_k)}{\partial M_k} \right) + \lambda_4 \left(\frac{\partial V(M_k)}{\partial M_k} \right) = 0 \quad \forall k \quad (4.66b)$$

Die beiden Gleichungssysteme (4.66a) und (4.66b) hängen jeweils nur von einer Gattung Besetzungszahlen ab, und können somit getrennt bearbeitet werden.

4.5. Das Kinetische System

Die Gleichungen für das kinetische System lauten:

$$N = \sum_i N_i \quad (4.67a)$$

$$U_{\text{kin}} = \sum_i N_i \epsilon_i \quad (4.67b)$$

$$S_{\text{kin}} = -k_B \sum_i N_i \ln \frac{N_i}{g_i \sum_j N_j} \quad (4.67c)$$

Die Lagrange-Methode zur Extremalisierung fordert:

$$\frac{\partial S_{\text{kin}}(N_i)}{\partial N_i} + \lambda_1 \left(\frac{\partial N(N_i)}{\partial N_i} \right) + \lambda_2 \left(\frac{\partial U_{\text{kin}}(N_i)}{\partial N_i} \right) = 0 \quad \forall i \quad (4.68)$$

Die partiellen Ableitungen von N und U_{kin} nach den N_i sind einfach:

$$\frac{\partial N}{\partial N_i} = 1 \quad (4.69)$$

$$\frac{\partial U_{\text{kin}}}{\partial N_i} = i \, de \quad (4.70)$$

Bei der Ableitung von S_{kin} nach der Variable N_i wird als Laufvariable bei der Entropie der Index k verwendet. Alle Variablen N_k mit $k \neq i$ werden dabei konstant gehalten:

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_{\text{kin}}}{\partial N_i} &= -k_B \sum_k \frac{\partial}{\partial N_i} \left(N_k \ln \frac{N_k}{d_k \sum_j N_j} \right) \\ &= -k_B \underbrace{\sum_k N_k \frac{\partial}{\partial N_i} \left(\ln \frac{N_k}{d_k \sum_j N_j} \right)}_{\equiv A} - k_B \underbrace{\sum_k \ln \frac{N_k}{d_k \sum_j N_j} \frac{\partial}{\partial N_i} (N_k)}_{\equiv B} \end{aligned}$$

Berechnung von A :

$$\begin{aligned} A &= \sum_k N_k \frac{\partial}{\partial N_i} \left(\ln \frac{N_k}{d_k \sum_j N_j} \right) \\ &= \sum_k N_k \frac{1}{\frac{N_k}{d_k \sum_j N_j}} \frac{\partial}{\partial N_i} \left(\frac{N_k}{d_k \sum_j N_j} \right) \\ &= \sum_k d_k \sum_j N_j \frac{\partial}{\partial N_i} \left(\frac{N_k}{d_k \sum_j N_j} \right) \end{aligned}$$

Bei der folgenden Ableitung des Bruches in der letzten Zeile ist zu beachten, dass die Ableitung einer Variablen N_k nach der Variablen N_i null ergibt, außer wenn die beiden Indizes übereinstimmen, in welchem Fall die Ableitung 1 ergibt. Dies wird durch das Kronecker-Symbol notiert:

$$\frac{\partial N_k}{\partial N_i} = \delta_{ik}.$$

4. Das ideale Gas

Dies ist auch bei der Ableitung von $\sum_j N_j$ nach N_i zu beachten und liefert dann (da der Index k genau 1 mal vorkommt):

$$\frac{\partial \sum_j N_j}{\partial N_i} = \sum_j \delta_{ij} = 1.$$

Somit gilt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial N_i} \left(\frac{N_k}{d_k \sum_j N_j} \right) &= \frac{d_k \sum_j N_j \delta_{ik} - N_k d_k}{(d_k \sum_j N_j)^2} \\ &= \frac{\sum_j N_j \delta_{ik} - N_k}{d_k \left(\sum_j N_j \right)^2} \end{aligned}$$

Dies eingesetzt in den Ausdruck für A ergibt:

$$\begin{aligned} A &= \sum_k d_k \sum_j N_j \left(\frac{\sum_j N_j \delta_{ik} - N_k}{d_k \left(\sum_j N_j \right)^2} \right) \\ &= \sum_k \delta_{ik} - \frac{1}{\sum_j N_j} \sum_k N_k \end{aligned}$$

Beide Summen ergeben den Wert 1, und somit ist $A = 0$. Berechnung von B :

$$\begin{aligned} B &= \sum_k \ln \frac{N_k}{d_k \sum_j N_j} \frac{\partial}{\partial N_i} (N_k) \\ &= \sum_k \ln \frac{N_k}{d_k \sum_j N_j} \delta_{ik} \end{aligned}$$

Alle Terme unter der Summe über alle k werden null, bis auf jenen mit dem Index i , und somit:

$$B = \ln \frac{N_i}{g_i \sum_j N_j}$$

Dies mit der Lösung für A ergibt insgesamt:

$$\frac{\partial S_{\text{kin}}}{\partial N_i} = -k_B \ln \frac{N_i}{g_i \sum_j N_j} \quad (4.71)$$

Mit (4.69), (4.70) und (4.71) lautet nun die Extremalisierung (4.68):

$$\boxed{-k_B \ln \frac{N_i}{g_i \sum_j N_j} + \lambda_1 + \lambda_2 = 0 \quad \forall i} \quad (4.72)$$

Der Laufindex i hat den vollen Wertevorrat $i = 1 \dots \infty$. Das bedeutet, dass (4.72) ein System von unendlich vielen unabhängigen Gleichungen darstellt.

4.5.1. Die Bestimmung der Besetzungszahlen

Das Gleichungssystem (4.63) sowie die für alle i geltenden Gleichungen (4.72) bilden ein unabhängiges Gleichungssystem. Für jede der vier Unbekannten S , N , U und V gibt es eine entsprechende Gleichung im Gleichungssystem (4.63). Für jede Unbekannte N_i existiert eine Gleichung des Systems (4.72). Für die beiden Unbekannten λ_1 und λ_2 existieren keine zusätzlichen Gleichungen, sie sind ebenfalls Teil des Systems (4.72). Somit ist die Anzahl der Unbekannten um 2 größer als die Anzahl der Gleichungen. Das bedeutet, dass das System unter Wahl und Festlegung von zwei beliebigen Unbekannten eindeutig lösbar ist. Es lassen sich also alle N_i als Funktionen zweier beliebiger interner Variablen (z.B. N_1 und N_2) darstellen.

Das eigentliche Ziel ist aber die Darstellung der Zielfunktion S_{kin} in Abhängigkeit der Nebenbedingungen U_{kin} und N :

$$S_{\text{kin}} = S_{\text{kin}}(U_{\text{kin}}, N) \quad (4.73)$$

Dies ist aber nicht unmittelbar möglich, und deshalb ist der erste Schritt die Darstellung der beiden Lagrange-Multiplikatoren λ_1 und λ_2 als Funktion der beiden - im Prinzip beliebig wählbaren - Besetzungszahlen N_1 und N_2 . In weiterer Folge wird dann auf zwei neue Variable, q und A_0 , und schließlich auf q und N übergegangen. Letztendlich wird es sich erweisen, dass die explizite Darstellung in Form von Gl. (4.73) nicht möglich ist. Es kann aber eine implizite Darstellung gefunden werden, welche für das weitere

Vorhaben - die Ableitung der Zustandsgleichung - geeignet ist.

4.5.2. Reduktion auf zwei Variablen

N_1 und N_2 Zunächst sollen die beiden Terme λ_1 und λ_2 als Funktionen der Besetzungszahlen N_1 und N_2 dargestellt werden:

$$\lambda_1 = \lambda_1(N_1, N_2)$$

$$\lambda_2 = \lambda_2(N_1, N_2)$$

Gl. (4.72) gilt für alle i , speziell auch für $i = 1$ und $i = 2$:

$$i = 1 \quad \Rightarrow \quad -k_B \ln \frac{N_1}{g_1 \sum_j N_j} + \lambda_1 + \lambda_2 de = 0 \quad (4.74)$$

$$i = 2 \quad \Rightarrow \quad -k_B \ln \frac{N_2}{g_2 \sum_j N_j} + \lambda_1 + 2\lambda_2 de = 0 \quad (4.75)$$

Subtrahieren der Gl. (4.74) von Gl. (4.75) ergibt:

$$-k_B \left(\ln \frac{N_2/g_2}{N_1/g_1} \right) + \lambda_2 de = 0 \quad (4.76)$$

Damit wurde das erste Teilziel - die Darstellung von λ_2 als Funktion von N_1 und N_2 - erreicht:

$$\boxed{\lambda_2(N_1, N_2) = \frac{k_B}{de} \ln \frac{N_2/g_2}{N_1/g_1}} \quad (4.77)$$

Gl. (4.77) wird nun in Gl. (4.74) eingesetzt:

$$-k_B \ln \frac{N_1}{g_1 \sum_j N_j} + \lambda_1 + k_B \ln \frac{N_2/g_2}{N_1/g_1} = 0 \quad (4.78)$$

und daraus folgt nach kurzer Umformung:

$$\lambda_1 = k_B \left(\ln \frac{N_1}{g_1 \sum_j N_j} - \ln \frac{N_2/g_2}{N_1/g_1} \right) \quad (4.79)$$

$$= k_B \ln \frac{(N_1/g_1)^2}{N (N_2/g_2)} \quad (4.80)$$

Gl. (4.80) hat noch nicht die gewünschte Form, da im Nenner des Bruches noch immer alle N_j vorkommen. Sie wird nun zusammen mit Gl. (4.77) in die Ausgangsgleichung (4.72) eingesetzt:

$$-k_B \ln \frac{N_i}{g_i N} + k_B \ln \frac{(N_1/g_1)^2}{N (N_2/g_2)} + i k_B \ln \frac{(N_2/g_2)}{(N_1/g_1)} = 0 \quad (4.81)$$

Die Boltzmannfaktoren können gekürzt werden, und der Faktor i wird als Potenz innerhalb des Logarithmus geschrieben:

$$\ln \frac{g_i N}{N_i} \frac{(N_1/g_1)^2}{N (N_2/g_2)} \left(\frac{N_2/g_2}{N_1/g_1} \right)^i = 0 \quad (4.82)$$

Da der Logarithmus null ist, muss das Argument eins sein:

$$\frac{g_i}{N_i} \frac{(N_1/g_1)^2}{(N_2/g_2)} \left(\frac{N_2/g_2}{N_1/g_1} \right)^i = 1 \quad (4.83)$$

Dabei konnten die Gesamtteilchenzahlen N gekürzt werden, und übrig bleibt ein allgemeiner Ausdruck für die N_i als Funktion von N_1 und N_2 :

$$\boxed{N_i(N_1, N_2) = g_i \frac{(N_1/g_1)^2}{(N_2/g_2)} \left(\frac{N_2/g_2}{N_1/g_1} \right)^i} \quad (4.84)$$

Dieses System von Gleichungen (der Ausdruck gilt ja für alle i) reduziert die Anzahl der frei wählbaren N_i auf genau 2: N_1 und N_2 . Einsetzen von $N = \sum_i N_i$ mit den N_i

aus der soeben gewonnenen Gleichung (4.84) in Gl. (4.80) ergibt:

$$\lambda_1 = k_B \ln \frac{(N_1/g_1)^2}{(N_2/g_2) \cdot \sum_i g_i \frac{(N_1/g_1)^2}{(N_2/g_2)} \left(\frac{N_2/g_2}{N_1/g_1}\right)^i} \quad (4.85)$$

Kürzen ergibt nun die gewünschte Form für λ_1 :

$$\lambda_1(N_1, N_2) = -k_B \ln \sum_i g_i \left(\frac{N_2/g_2}{N_1/g_1}\right)^i \quad (4.86)$$

A₀ und q Ein Blick auf die Ausdrücke (4.84), sowie (4.77) und (4.86) legt den Übergang auf das folgende neue Variablenpaar nahe:

$$A_0 \equiv \frac{(N_1/g_1)^2}{N_2/g_2} \quad (4.87)$$

$$q \equiv \frac{N_2/g_2}{N_1/g_1} \quad (4.88)$$

Damit wird

$$N_i = A_0 g_i q^i, \quad (4.89)$$

und die Lagrange-Multiplikatoren hängen nun nur mehr von q , nicht aber von A_0 ab:

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= -k_B \ln \sum_i g_i q^i \\ \lambda_2 &= \frac{k_B}{de} \ln q \end{aligned} \quad (4.90)$$

Mit (4.89) kann man nun auch die drei Zustandsgrößen (4.63b), (4.63d) und (4.63a) elegant als Funktion der zwei Variablen A_0 und q ausdrücken:

$$N = A_0 \sum_i g_i q^i \quad (4.91)$$

$$U_{\text{kin}} = A_0 de \sum_i i g_i q^i \quad (4.92)$$

$$S_{\text{kin}} = -A_0 k_B \sum_i g_i q^i \ln \frac{q^i}{\sum_j g_j q^j} \quad (4.93)$$

N und q Mittels Gleichung (4.91) kann man nun A_0 durch N und q darstellen:

$$A_0 = \frac{N}{\sum_i g_i q^i} \quad (4.94)$$

Damit lassen sich auch die beiden anderen Zustandsgrößen als Funktionen der Variablen N und q darstellen. Einsetzen von (4.94) in die Gleichungen (4.92) und (4.93) liefert:

$$U_{\text{kin}}(N, q) = N de \frac{\sum_i i g_i q^i}{\sum_j g_j q^j} \quad (4.95)$$

$$S_{\text{kin}}(N, q) = -\frac{N}{\sum_m g_m q^m} k_B \sum_i g_i q^i \ln \frac{q^i}{\sum_j g_j q^j} \quad (4.96)$$

Der Ausdruck für S_{kin} wird noch etwas umgeformt. Der Logarithmus des Bruches wird in eine Differenz zweier Logarithmen gespalten:

$$\begin{aligned} S_{\text{kin}}(N, q) &= -\frac{N}{\sum_m g_m q^m} k_B \sum_i g_i q^i \left(\ln q^i - \ln \sum_k g_k q^k \right) \\ &= -\frac{N k_B}{\sum_m g_m q^m} \sum_i \left(g_i q^i \ln q^i - g_i q^i \ln \sum_k g_k q^k \right) \\ &= -\frac{N k_B}{\sum_m g_m q^m} \sum_i i g_i q^i \ln q + \frac{N k_B}{\sum_m g_m q^m} \sum_i g_i q^i \ln \sum_k g_k q^k \\ &= -N k_B \ln q \frac{\sum_i i g_i q^i}{\sum_m g_m q^m} + N k_B \ln \sum_k g_k q^k \frac{\sum_i g_i q^i}{\sum_m g_m q^m} \\ &= -N k_B \ln q \frac{\sum_i i g_i q^i}{\sum_m g_m q^m} + N k_B \ln \sum_k g_k q^k \end{aligned} \quad (4.97)$$

4. Das ideale Gas

Durch Einsetzen der expliziten Ausdrücke für die Entartung g_i (Gln. (4.43)) gelangt man zu einer weiteren Darstellung. Für den allgemeinen Fall in 3 Dimensionen ist $g_i = i^{\frac{1}{2}}$. Damit lauten die beiden Darstellungen (4.95) und (4.97):

$$U_{\text{kin}}(N, q) = N de \frac{\sum_i i^{3/2} q^i}{\sum_j i^{1/2} q^j} \quad (4.98)$$

$$S_{\text{kin}}(N, q) = -N k_B \ln q \frac{\sum_i i^{3/2} q^i}{\sum_m m^{1/2} q^m} + N k_B \ln \sum_k k^{1/2} q^k \quad (4.99)$$

Unter Verwendung der Definition des Polylogarithmus

$$Li(z, q) = \sum_{i=1}^{\infty} i^{-z} q^i ,$$

welcher in Appendix F kurz eingeführt wird, lassen sich die beiden Ausdrücke nochmals knapper zusammenfassen:

$$U_{\text{kin}}(N, q) = N de \frac{Li(-\frac{3}{2}, q)}{Li(-\frac{1}{2}, q)} \quad (4.100a)$$

$$S_{\text{kin}}(N, q) = -N k_B \left(\frac{Li(-\frac{3}{2}, q)}{Li(-\frac{1}{2}, q)} \ln q - \ln Li(-\frac{1}{2}, q) \right) \quad (4.100b)$$

Das ursprünglich erklärte Ziel war die Darstellung von

$$S = S(U, V, N)$$

bzw.

$$S_{\text{kin}} = S_{\text{kin}}(U_{\text{kin}}, N)$$

für den kinetischen Teil. Das bedeutet, dass in Gl. (4.100b) die Variable q als Funktion von U_{kin} und N darzustellen ist. Dies scheint zunächst durch Umformen von Gl. (4.100a) zu gelingen:

$$\frac{U_{\text{kin}}/de}{N} = \frac{Li(-\frac{3}{2}, q)}{Li(-\frac{1}{2}, q)} \quad (4.101)$$

Die Größe $\frac{U_{\text{kin}}/de}{N}$ ist in Abbildung 4.5 als Funktion der Variablen q dargestellt, und zwar für die den drei Dimensionen entsprechenden Entartungsfaktoren.

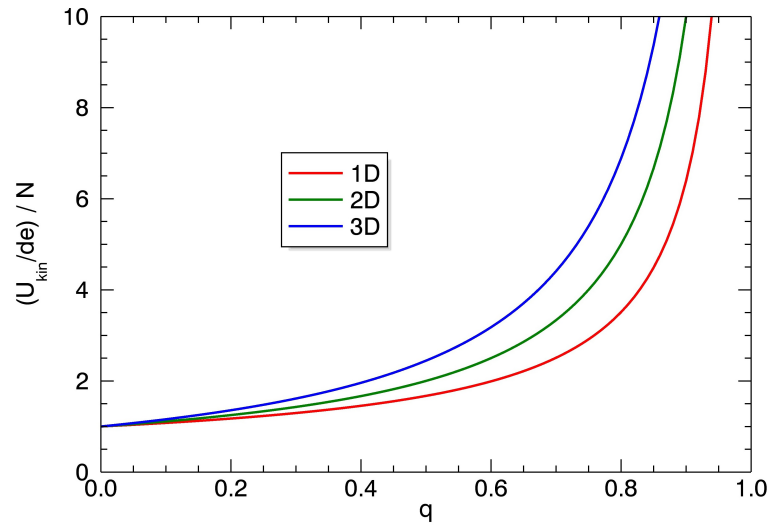


Abbildung 4.5. $\frac{U_{\text{kin}}/de}{N}$ als Funktion der Variablen q

Ganz offensichtlich ist diese Funktion bijektiv, und es existiert der eineindeutige Zusammenhang $q = q(U_{\text{kin}}, N)$. Allerdings ist der Polylogarithmus eine transzendente Funktion, und die explizite Darstellung von q ist nicht möglich. Damit ist auch die Darstellung der Entropie in der Form $S = S(U, V, N)$ nicht möglich.

4.5.3. Die Bedeutung von q

Die Gibbs'sche Fundamentalgleichung lautet in differentieller Form:

$$du = T ds - P dv + \sum_i \mu_i dn_i \quad (4.102)$$

bzw.

$$ds = \frac{1}{T} du + \frac{P}{T} dv - \frac{1}{T} \sum_i \mu_i dn_i \quad (4.103)$$

Die klein geschriebenen Zustandsgrößen s , u und v sind die entsprechenden molare Größen, die n_i die Molzahlen der Komponenten i , und die μ_i die entsprechenden chemischen Potentiale. Daraus lassen sich leicht die Beziehungen für die partiellen Ableitungen für

das hier vorliegende Einkomponentensystem des idealen Gases gewinnen:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{1}{T} \quad (4.104)$$

Diese Beziehung wird unter Berücksichtigung von

$$S(U, V, N) = S_{\text{kin}}(U_{\text{kin}}, N) + S_{\text{pot}}(V, N) \quad (4.105)$$

$$U_{\text{kin}} = U \quad (4.106)$$

zu

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial S_{\text{kin}}}{\partial U_{\text{kin}}}\right)_N = \frac{1}{T} \quad (4.107)$$

Die Ableitung muss erst ausgewertet werden, wobei zu beachten ist, dass S_{kin} durch Gl. (4.100b) in der Form $S_{\text{kin}} = S_{\text{kin}}(q, N)$ gegeben ist:

$$\left(\frac{\partial S_{\text{kin}}}{\partial U_{\text{kin}}}\right)_N = \left(\frac{\partial S_{\text{kin}}}{\partial q}\right)_N \left(\frac{\partial q}{\partial U_{\text{kin}}}\right)_N \quad (4.108)$$

$$= \left(\frac{\partial S_{\text{kin}}}{\partial q}\right)_N \left(\frac{\partial U_{\text{kin}}}{\partial q}\right)_N^{-1} \quad (4.109)$$

Unter Verwendung der in Appendix F angegebenen Ableitungsregel

$$\frac{\partial Li(-z, q)}{\partial z} = \frac{1}{q} Li(-z - 1, q)$$

wird:

$$\left(\frac{\partial S_{\text{kin}}}{\partial q}\right)_N = -Nk_B \frac{\partial Li(-\frac{3}{2}, q)}{\partial q Li(-\frac{1}{2}, q)} \ln q - Nk_B \frac{Li(-\frac{3}{2}, q)}{Li(-\frac{1}{2}, q)} \frac{1}{q} + Nk_B \frac{1}{Li(-\frac{1}{2}, q)} \frac{1}{q} Li(-\frac{3}{2}, q) \quad (4.110)$$

$$= -Nk_B \ln q \frac{\partial Li(-\frac{3}{2}, q)}{\partial q Li(-\frac{1}{2}, q)} \quad (4.111)$$

Die Ableitung des Bruches muss, wie gleich ersichtlich, nicht durchgeführt werden. Mit Gl. (4.100a) für U_{kin} wird:

$$\left(\frac{\partial U_{\text{kin}}}{\partial q}\right)_N = -Nde \frac{\partial \text{Li}(-\frac{3}{2}, q)}{\partial q \text{Li}(-\frac{1}{2}, q)} \quad (4.112)$$

Einsetzen von Gl. (4.111) und (4.112) in Gl. (4.109) ergibt:

$$\left(\frac{\partial S_{\text{kin}}}{\partial U_{\text{kin}}}\right)_N = -\frac{k_B \ln q}{de} \quad (4.113)$$

und unter Beachtung von (4.107)

$$T = -\frac{de}{k_B \ln q} \quad (4.114)$$

beziehungsweise

$$\boxed{q = e^{-\frac{de}{k_B T}}} \quad (4.115)$$

q ist also ein Maß für die thermodynamische Temperatur! Der Wertebereich ist $0 \leq q \leq 1$. $q = 0$ entspricht $T = 0$, und für $q \rightarrow 1$ geht $T \rightarrow \infty$.

4.5.4. Besetzungszahlen und Maxwell-Boltzmann-Verteilung

Die Besetzungszahlen N_i beschreiben die Verteilung der kinetischen Energie der Teilchen. Im Grenzfall kontinuierlicher Größen, d.h. für $de \rightarrow 0$ geht die Verteilung der diskreten Besetzungszahlen in eine Dichteverteilung über und sollte die Maxwell-Boltzmann Verteilung ergeben. In diesem Abschnitt wird gezeigt, dass die N_i tatsächlich in die Maxwell-Boltzmannverteilung übergehen, was als wichtiger Prüfstein für die Qualität der vorgestellten Methode dient.

Zunächst werden auch die Besetzungszahlen N_i , Gl. (4.89), mit Hilfe von Gl. (4.94) als Funktion von N und q dargestellt:

$$N_i = N \frac{g_i q^i}{\sum_j g_j q^j} \quad (4.116)$$

Die relativen Häufigkeiten

$$X_i = \frac{N_i}{\sum N_i} \quad (4.117)$$

geben den relativen Anteil von Teilchen an, welche im i -ten Energieintervall liegen, also die Energie $E_i = i de$ besitzen. Geht man zu immer kleineren - also infinitesimalen - Intervallen de über, gelangt man zur Dichteverteilung $f(i)$ im „ i -Raum“: $f(i) di$ ist der relative Anteil jener Teilchen, deren kinetische Energien in einem Intervall di um den Wert i liegen. Alle diskreten Zahlen mit einem Index i gehen dabei über in i -abhängige, kontinuierliche Variablen. Dieser Grenzübergang lässt sich formal folgendermaßen darstellen:

$$X_i \rightarrow f(i) di \quad (4.118)$$

$$N_i \rightarrow N(i) di \quad (4.119)$$

$$\sum_k N_k \rightarrow \int_{i=0}^{i=\infty} di \quad (4.120)$$

was bedeutet, dass aus dem diskreten Index i die kontinuierliche Variable i wird mit dem Differential di .

$$X_i = \frac{N_i}{\sum_k N_k} \rightarrow f(i) di = \frac{N(i) di}{\int_{k=0}^{\infty} N(k) dk} \quad (4.121)$$

Formal sind die Ausdrücke N_i und $N(i)$ gleich:

$$f(i) di = \frac{g(i) q^i di}{\int_0^{\infty} g(k) q^k dk} \quad (4.122)$$

Um das bestimmte Integral im Nenner auszuwerten, muss die entsprechende Funktion für die Entartung eingesetzt werden. Hier wird zunächst der gewöhnliche 3-dimensionale Fall behandelt, also Gleichung (4.43c):

$$g(i) = const \cdot \sqrt{i} .$$

Damit lautet Gl. (4.122):

$$f(i) di = \frac{\sqrt{i} q^i di}{\int_0^\infty \sqrt{k} q^k dk} \quad (4.123)$$

Die vormalig unbestimmte Konstante *const* konnte hier weggekürzt werden. Die Auswertung des bestimmten Integrals im Nenner ist gegeben durch (siehe Appendix G):

$$\int_0^\infty \sqrt{k} q^k dk = \frac{\sqrt{\pi}}{2(-\ln q)^{3/2}} \quad (4.124)$$

Gl. (4.122) lautet nun:

$$f(i) di = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (-\ln q)^{3/2} \sqrt{i} q^i di \quad (4.125)$$

Das Ziel ist aber die Dichtefunktion $f(E) dE$. Es war $i = \frac{E_i}{de}$. Da i nun eine kontinuierliche Variable ist, ist zu schreiben:

$$i = \frac{E}{de} \quad (4.126a)$$

$$di = \frac{1}{de} dE \quad (4.126b)$$

Damit wird aus Gl. (4.125):

$$f(E) dE = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (-\ln q)^{3/2} \sqrt{\frac{E}{de}} q^{\frac{E}{de}} \frac{1}{de} dE \quad (4.127)$$

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}} (-\ln q)^{3/2} \left(\frac{1}{de}\right)^{3/2} \sqrt{E} q^{\frac{E}{de}} dE \quad (4.128)$$

Nun wird nach Gl. (4.115) $q = e^{-\frac{de}{k_B T}}$ gesetzt, bzw. $\ln q = -\frac{de}{k_B T}$:

$$f(E) dE = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{de}{k_B T}\right)^{3/2} \left(\frac{1}{de}\right)^{3/2} \sqrt{E} e^{-\frac{E}{k_B T}} dE \quad (4.129)$$

Die Intervallbreiten de kürzen sich gänzlich weg. Der erhaltene Ausdruck ist die Maxwell-

Boltzmann-Verteilung für die kinetischen Energien der Teilchen:

$$f(E) dE = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{k_B T} \right)^{3/2} \sqrt{E} e^{-\frac{E}{k_B T}} dE \quad (4.130)$$

Abbildung 4.6a bzw. 4.6b stellt einen Vergleich zwischen diskreter und kontinuierlicher Maxwell-Boltzmann-Verteilung her. Der Energiebereich von $0 \dots 0.5$ eV wurde in 100 Intervalle unterteilt, das entspricht einer Intervallbreite von $de = 0.005$ eV. Der entsprechende Wert für q der diskreten Verteilung ergibt sich bei gewählter Temperatur dann mit Gl. (4.115):

$$q = e^{-\frac{de}{k_B T}} \quad (4.115)$$

Um diskrete und kontinuierliche Verteilung in einem Diagramm darzustellen, muss beachtet werden, dass die x-Werte der diskreten Verteilungen Absolutwerte für die relativen Häufigkeiten sind, jene der kontinuierlichen Verteilungen aber Dichtewerte, sich also auf ein Energieintervall beziehen. Wenn das Bezugsintervall der Dichteverteilung gleich groß gewählt wird wie die Schrittweite de der diskreten Verteilung, dann können die Absolut- und Dichtewerte direkt verglichen werden. Abb. 4.7 stellt die beiden Verteilungen für $T = 1000$ K und $de = 0.005$ eV gemeinsam dar. Die Übereinstimmung ist deutlich erkennbar, aber nicht perfekt. Nur im Grenzübergang $de \rightarrow 0$ stimmen die beiden Diagramme vollständig überein.

Der Boltzmannfaktor Der Boltzmannfaktor ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit eines Zustandes, gegeben durch ein diskretes Energieniveau E_i bzw. für kontinuierliche Verteilungen ein infinitesimales Energieintervall $f(E)dE$. Im diskreten Fall gilt wegen der Äquivalenz von Wahrscheinlichkeiten und relativen Besetzungszahlen bei sehr großen Systemen (Gl. (3.57)):

$$W(E_i) = X_i \quad (4.131)$$

Das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten zweier Zustände i und j ist mit Gl. (4.117) darstellbar:

$$\frac{W(E_i)}{W(E_j)} = \frac{X_i}{X_j} \quad (4.132a)$$

$$= \frac{g_i}{g_j} \cdot q^{i-j} \quad (4.132b)$$

$$= \frac{E_i}{E_j} e^{-\frac{E_i - E_j}{k_B T}} \quad (4.132c)$$

Dabei wurden für g_i und g_j die entsprechenden Entartungsfaktoren für den dreidimensionalen Fall, Gl. (4.43c) eingesetzt, und formal mit de erweitert. Dies ist in völliger Übereinstimmung mit der Darstellung z.B. auf [Universität-Würzburg \(2013\)](#), wo die Entartungsfaktoren als *statistische Gewichte* der beiden Zustände bezeichnet wurden, oder noch deutlicher wörtlich in [Landau und Lifschitz \(1978\)](#), §45:

... in diesem Zusammenhang wird der Entartungsgrad eines Niveaus oft sein *statistisches Gewicht* genannt.

Der Faktor $e^{-\frac{E}{k_B T}}$ ist der Boltzmannfaktor. Mit Blick auf Gln. (4.132b) und (4.132c) kann man somit den Faktor q^i als *diskreten Boltzmannfaktor* bezeichnen.

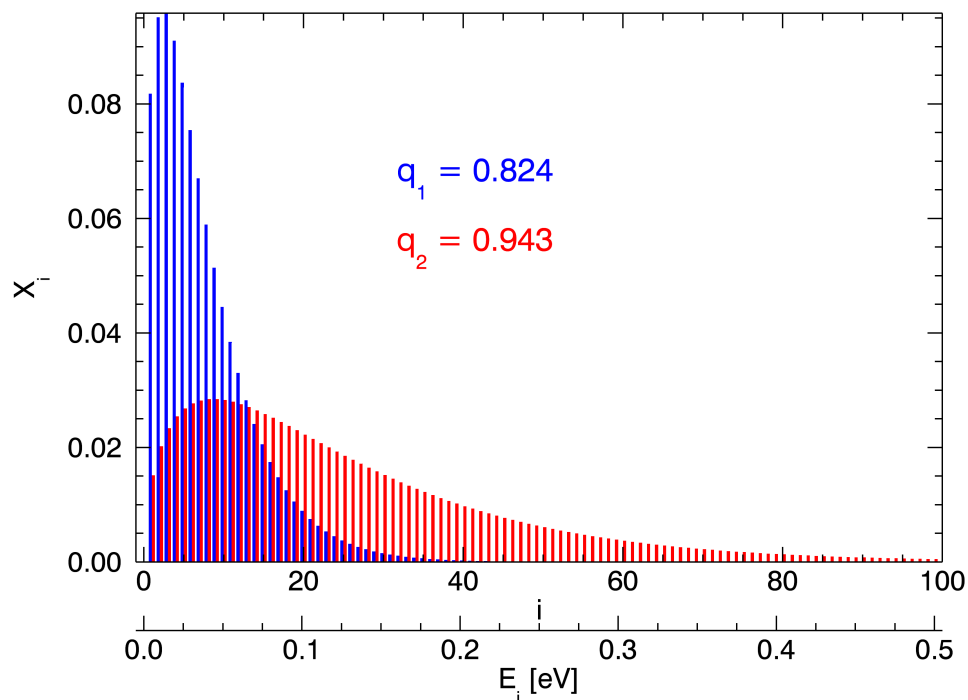
Ein- und zweidimensionale Verteilung Gleichung (4.130) gibt die Energieverteilung für den allgemeinen dreidimensionalen Fall an. Die Verteilungen in einer und zwei Dimensionen lassen sich leicht nachvollziehen, wenn in Gl. (4.122) die entsprechenden Entartungsfaktoren (4.43a) und (4.43b) eingesetzt werden. Die mathematischen Rechenschritte sind in Appendix (H) angeführt, die Verteilungen lauten

$$1D: f(E) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{k_B T} \right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{E}} e^{-\frac{E}{k_B T}} \quad (4.133)$$

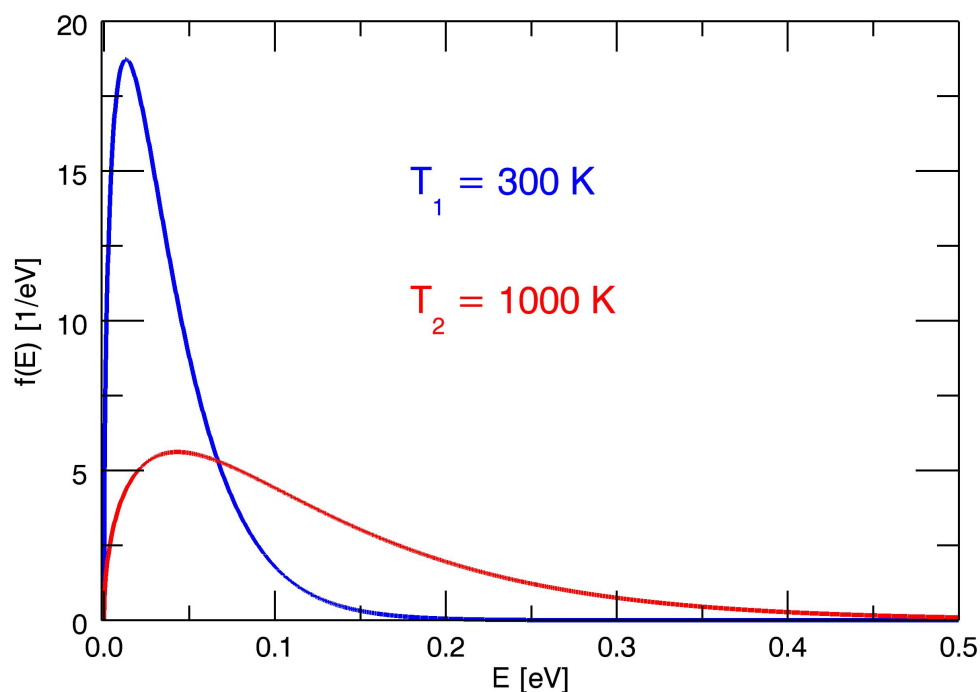
$$2D: f(E) = \frac{1}{k_B T} e^{-\frac{E}{k_B T}} \quad (4.134)$$

$$3D: f(E) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{k_B T} \right)^{3/2} \sqrt{E} e^{-\frac{E}{k_B T}} \quad (4.135)$$

und sind in Abbildung 4.8 veranschaulicht.



(a) Zwei diskrete Verteilungen für $q = 0.824$ und $q = 0.943$ und eine Intervallbreite von $de = 0.005$ eV. Die entsprechenden Temperaturen ergeben sich aus Gl. (4.114).



(b) Maxwell-Boltzmann-Verteilung für die Temperaturen $T_1 = 300$ K und $T_2 = 1000$ K.

Abbildung 4.6. Vergleich der diskreten Verteilung der relativen Besetzungszahlen X_i , Abb. 4.6a mit der kontinuierlichen Maxwell-Boltzmann-Verteilung, Abb. 4.6b.

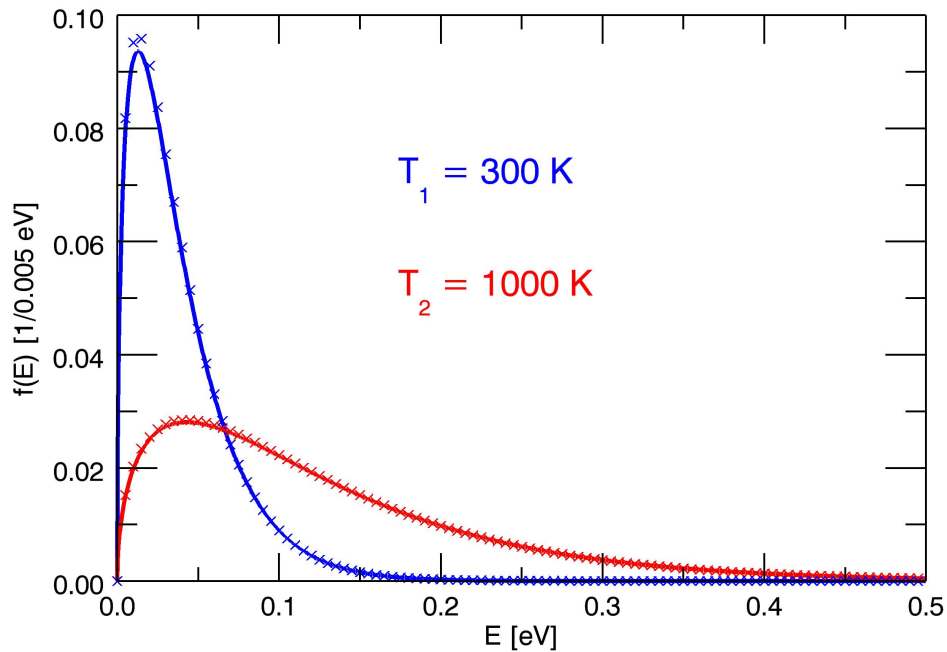


Abbildung 4.7. Kombinierte Darstellung der diskreten (Kreuzsymbole) und der kontinuierlichen (durchgezogene Linien) Maxwell-Boltzmann-Verteilung für $T_1 = 300\text{ K}$, $T_2 = 1000\text{ K}$ und $de = 0.005\text{ eV}$.

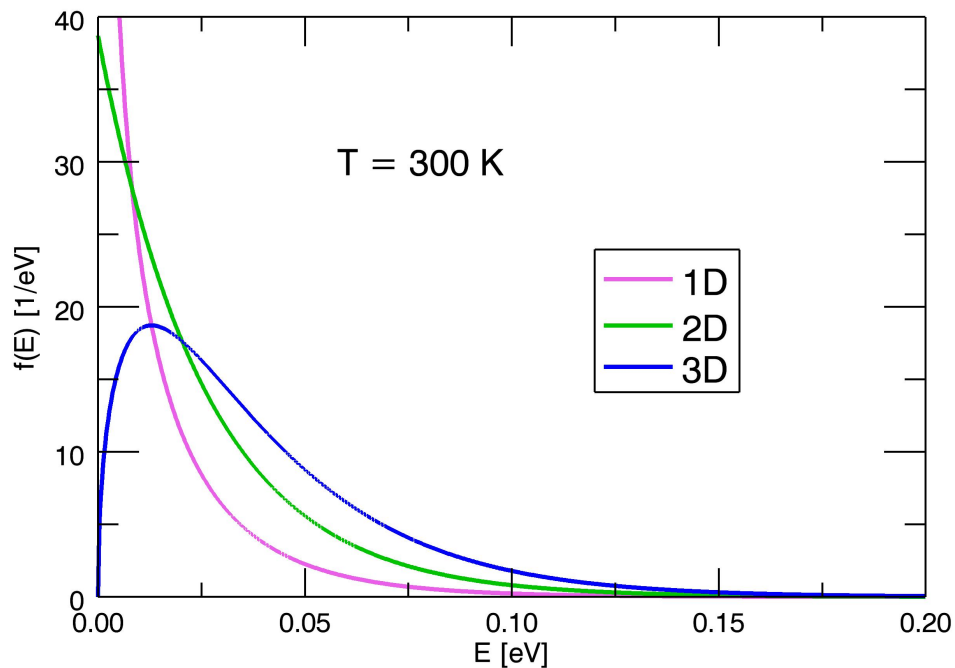


Abbildung 4.8. Ein-, zwei- und dreidimensionale Maxwell-Boltzmann-Verteilung der Energie für $T = 300\text{ K}$.

4.5.5. Die kalorische Zustandsgleichung

Mit (4.91) und (4.92) lässt sich auch die mittlere kinetische Energie eines Teilchens elegant anschreiben:

$$\bar{u} \equiv \frac{U_{\text{kin}}}{N} = de \frac{\sum_i^i g_i q^i}{\sum_k g_k q^k} \quad (4.136)$$

Da im Falle des idealen Gases die innere Energie ausschließlich aus kinetischer Energie besteht, gibt die Größe

$$u = N_L \bar{u} \quad (4.137)$$

die molare innere Energie des idealen Gases und damit die kalorische Zustandsgleichung an. Somit ist

$$u = N_L de \frac{\sum_i^i g_i q^i}{\sum_k g_k q^k} \quad (4.138)$$

4.5.6. Die molare Wärmekapazität

Die molare Wärmekapazität für Einkomponentensysteme bei konstantem Volumen ist definiert als

$$c_V \equiv \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V \quad (4.139)$$

wobei u durch (4.138) als Funktion von q gegeben ist. Anwenden der Kettenregel liefert:

$$c_V = \left(\frac{\partial u}{\partial q} \right) \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_V \quad (4.140)$$

$$= N_L de \frac{\partial}{\partial q} \left(\frac{\sum_i^i g_i q^i}{\sum_k g_k q^k} \right) \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_V \quad (4.141)$$

Die Ableitung von q , Gl. (4.115) nach der Temperatur ergibt:

$$\left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_V = e^{-\frac{de}{k_B T}} \frac{de}{k_B T^2} \quad (4.142)$$

$$= \frac{k_B}{de} q (\ln q)^2 \quad (4.143)$$

Dabei wurde für T Gl. (4.114) verwendet. Nun lässt sich c_V wie folgt darstellen:

$$c_V = N_L de \frac{k_B}{de} q (\ln q)^2 \frac{\partial}{\partial q} \left(\frac{\sum_i i g_i q^i}{\sum_k g_k q^k} \right) \quad (4.144)$$

$$= R q (\ln q)^2 \frac{\partial}{\partial q} \left(\frac{\sum_i i g_i q^i}{\sum_k g_k q^k} \right) \quad (4.145)$$

Dabei wurde mit $R = N_L k_B$ die universelle Gaskonstante eingeführt. Die Ableitung auf der rechten Seite kann noch weiter evaluiert werden. Mit

$$A(q) \equiv \sum_i i g_i q^i \quad (4.146)$$

$$B(q) \equiv \sum_k g_k q^k \quad (4.147)$$

wird die Ableitung auf der rechten Seite von Gl. (4.145):

$$\frac{\partial}{\partial q} \left(\frac{A(q)}{B(q)} \right) = \frac{B(q) \frac{\partial A(q)}{\partial q} - A(q) \frac{\partial B(q)}{\partial q}}{B(q)^2} \quad (4.148)$$

Mit

$$\frac{\partial A(q)}{\partial q} = \sum_i i^2 g_i q^{(i-1)}$$

$$\frac{\partial B(q)}{\partial q} = \sum_k k g_k q^{(k-1)}$$

wird daraus:

$$\frac{\partial}{\partial q} \left(\frac{A(q)}{B(q)} \right) = \frac{B(q) \sum_i i^2 g_i q^{(i-1)} - A(q) \sum_k k g_k q^{(k-1)}}{B(q)^2} \quad (4.149)$$

Auf der rechten Seite werden die Ausdrücke (4.146) und (4.147) eingesetzt, und Zähler und Nenner jeweils mit q erweitert:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial q} \left(\frac{A(q)}{B(q)} \right) &= \frac{\sum_k g_k q^k \sum_i i^2 g_i q^{(i-1)} q - \sum_i i g_i q^i \sum_k k g_k q^{(k-1)} q}{\left(\sum_k g_k q^k \right)^2 q} \\ &= \frac{\sum_k g_k q^k \sum_i i^2 g_i q^i - \sum_i i g_i q^i \sum_k k g_k q^k}{\left(\sum_k g_k q^k \right)^2 q} \\ &= \frac{\sum_i i^2 g_i q^i}{q \sum_k g_k q^k} - \frac{\left(\sum_i i g_i q^i \right)^2}{q \left(\sum_k g_k q^k \right)^2} \\ &= \frac{1}{q} \sum_i i^2 \frac{g_i q^i}{\sum_k g_k q^k} - \frac{1}{q} \left(\sum_i i \frac{g_i q^i}{\sum_k g_k q^k} \right)^2 \end{aligned} \quad (4.150)$$

Gl. (4.150) wird in Gl. (4.145) eingesetzt:

$$c_V = R (\ln q)^2 \left\{ \sum_i i^2 \frac{g_i q^i}{\sum_k g_k q^k} - \left(\sum_i i \frac{g_i q^i}{\sum_k g_k q^k} \right)^2 \right\} \quad (4.151)$$

Gleichung (4.151) gibt die molare Wärmekapazität des idealen Gases bei konstantem Volumen in Abhängigkeit des Temperaturparameters q an. Diese Gleichung lässt sich nicht mehr ohne exakte Darstellung der Entartung auswerten. Für den 3-dimensionalen Fall ist die Entartung $g_i = \text{const} \cdot \sqrt{i}$. Somit wird aus Gleichung (4.151):

$$c_V = R (\ln q)^2 \left\{ \frac{Li(-\frac{5}{2}, q)}{Li(-\frac{1}{2}, q)} - \left(\frac{Li(-\frac{3}{2}, q)}{Li(-\frac{1}{2}, q)} \right)^2 \right\} \quad (4.152)$$

Im Grenzwert unendlich hoher Temperatur geht $q \rightarrow 1$. Mit den in Gleichungen (F.9a) und (F.10a) angegebenen Grenzwerten ergibt sich die molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen für unendlich hohe Temperatur:

$$\boxed{c_V^{T \rightarrow \infty} = R \left(\frac{15}{4} - \frac{9}{4} \right) = \frac{3}{2} R} \quad (4.153)$$

ein Ergebnis, welches bereits aus der chemischen Thermodynamik bekannt ist.

4.6. Das potenzielle System

Die Gleichungen des potenziellen Systems lauten:

$$N(M_k) = \sum_k M_k \quad (4.154a)$$

$$V = V_0 m \quad (4.154b)$$

$$S_{\text{pot}} = -k_B \sum_k M_k \ln \frac{M_k}{\sum_l M_l} \quad (4.154c)$$

wobei für die thermodynamische Entropie Gl. (4.48) verwendet wurde. Unter Ausnutzung der Isotropie wurde Gl. (4.57) erhalten:

$$H_{\text{pot}} = \sum_k M_k \ln \frac{V}{V_0} \quad (4.57)$$

Mit Gl. (4.46), $\sum_k M_k = N$ erhält man den gewünschten Ausdruck:

$$H_{\text{pot}}(V, N) = N \ln \frac{V}{V_0} \quad (4.155)$$

beziehungsweise

$$\boxed{S_{\text{pot}}(V, N) = N k_B \ln \frac{V}{V_0}} \quad (4.156)$$

Durch die Isotropie sind alle Besetzungszahlen bereits bestimmt, und es braucht keine Extremalisierung durchgeführt werden. Auf diese Darstellung wurde im Gleichungssystem (4.63) verzichtet, um die Trennung der beiden Systeme - kinetisches und po-

tenzielles System - auch im Hinblick auf die Extremalisierung mit der Methode der Lagrange-Multiplikatoren zu verdeutlichen. Es ist aber interessant, dass die Isotropie in diesem Falle gar nicht zwingend ausgenutzt werden muss: Man kann die Entropie (4.154c) direkt einer Extremalisierung mit der genannten Methode unterziehen und erhält das gleiche Ergebnis für die Bestzungszahlen, nämlich eine Gleichverteilung unter den Volumszellen. Die Isotropie ergibt sich in diesem Fall quasi von selbst!

Extremalisierung des potenziellen Systems Es gilt jene Wahrscheinlichkeitsverteilung $\{M_k\}$ zu bestimmen, welche die Entropie (4.154c) maximiert unter der Nebenbedingung (4.154a). Das Volumen, welches durch Gl. (4.154b) gegeben ist, bedeutet keine einschränkende Nebenbedingung, da es nicht von den M_k abhängig ist. Es hängt jedoch von der Wahl der Zellenanzahl m und des Volumens V_0 einer einzelnen Zelle ab. Die Entropie muss aber nicht in Hinblick auf diese Variablen optimiert werden.

Die Maximumforderung lautet:

$$\frac{\partial}{\partial M_k} \left(S_{\text{pot}} - \lambda(N - \sum_k M_k) \right) = 0 \quad (4.157)$$

Diese Gleichung gilt für alle k . Der Zellenindex k kann die Werte $1 \dots m$ annehmen. Die Ableitungen der beiden Terme ergeben:

$$\frac{\partial}{\partial M_k} \left(-k_B \sum M_k \ln \frac{M_k}{\sum_l M_l} \right) = -k_B \ln \frac{M_k}{\sum_l M_l} \quad (4.158)$$

$$\frac{\partial}{\partial M_k} \left(\sum_k M_k \right) = 1 \quad (4.159)$$

Damit erhält man:

$$-k_B \ln \frac{M_k}{\sum_l M_l} + \lambda = 0 \quad (4.160)$$

Dieser Ausdruck wird nach den M_k aufgelöst:

$$M_k = e^{\frac{\lambda}{k_B}} \sum_l M_l \quad (4.161)$$

Es fällt bereits auf, dass M_k nicht vom Index k abhängig ist, somit für alle Zellen gleich

sein muss. Das sieht man auch, wenn man die letzte Beziehung über alle k aufsummiert:

$$\sum M_k = e^{\frac{\lambda}{k_B}} \sum_l M_l \sum_k 1 \quad (4.162)$$

$$= e^{\frac{\lambda}{k_B}} \sum_l M_l m \quad (4.163)$$

Dabei wurden die vom Index k unabhängigen Faktoren auf der rechten Seite vor die Summe gezogen. Die beiden Summenterme sind gleich und können gekürzt werden, also:

$$e^{\frac{\lambda}{k_B}} = \frac{1}{m} \quad (4.164)$$

Dies und die Gleichungen (4.161) und (4.154a) ergeben letztlich:

$$M_k = \frac{N}{m} \quad (4.165)$$

Das bedeutet, dass alle Teilchen gleichmäßig auf alle Volumszellen aufgeteilt sind, also die bereits erwähnte Isotropie.

Dieses Ergebnis wird nun in Gl. (4.154c) eingesetzt, und man erhält:

$$S_{\text{pot}} = -k_B \sum_{k=1}^m \frac{N}{m} \ln \frac{\frac{N}{m}}{\sum_{l=1}^m \frac{N}{m}} \quad (4.166)$$

$$= -k_B m \frac{N}{m} \ln \frac{\frac{N}{m}}{m \frac{N}{m}} \quad (4.167)$$

$$= k_B N \ln m \quad (4.168)$$

$$= k_B N \ln \frac{V}{V_0} \quad (4.169)$$

4.7. Die Zustandsgleichung

Die Entropie des idealen Gases lässt sich unter Verwendung der Gleichungen (4.100a), (4.100b) und (4.156) folgendermaßen darstellen:

$$S(U, V, N) = S_{\text{kin}}(U, N) + S_{\text{pot}}(V, N) \quad (4.170)$$

$$U(N, q) = N \, de \frac{Li(-\frac{3}{2}, q)}{Li(-\frac{1}{2}, q)} \quad (4.100a)$$

$$S_{\text{kin}}(N, q) = -N \, k_{\text{B}} \frac{Li(-\frac{3}{2}, q)}{Li(-\frac{1}{2}, q)} \ln q + N \, k_{\text{B}} \ln Li(-\frac{1}{2}, q) \quad (4.100b)$$

$$S_{\text{pot}}(N, V) = N k_{\text{B}} \ln \frac{V}{V_0} \quad (4.156)$$

Der kinetische Anteil der Entropie S_{kin} kann, wie in Abschnitt 4.5.2 abschließend gezeigt, nicht explizit als Funktion von innerer Energie und Teilchenzahl angegeben werden, sondern liegt in der Form $S_{\text{kin}} = S_{\text{kin}}(q, N)$, Gl. (4.100b) vor, wobei q implizit durch Gl. (4.100a) gegeben ist und nicht explizit dargestellt werden kann.

Die thermische Zustandsgleichung wird gewonnen unter Beachtung von

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, N} \equiv \frac{P}{T} \quad (4.171)$$

Da nur der potenzielle Term der Entropie eine Funktion des Volumens ist, ergibt die Ableitung:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, N} = \left(\frac{\partial S_{\text{pot}}}{\partial V} \right)_N = \frac{N k_{\text{B}}}{V} \quad (4.172)$$

Gleichsetzen mit der rechten Seite von Gl. (4.171) liefert sofort die bekannte Zustandsgleichung für das ideale Gas:

$$\frac{N k_{\text{B}}}{V} = \frac{P}{T} \quad (4.173)$$

beziehungsweise

$$\boxed{p V = N k_{\text{B}} T} \quad (4.174)$$

5. Reale Systeme

5.1. Allgemeine Überlegungen

In Kapitel 4 wurden die Besetzungszahlen für die diskretisierten Zustände der kinetischen Energie und der Volumszellen eingeführt und daraus der Ausdruck für die Entropie gewonnen. Unter Ausnützung der partiellen Ableitungen der Entropie nach der inneren Energie bzw. dem Volumen konnten damit die Maxwell-Boltzmann-Verteilung der kinetischen Energie, Gl. (4.130), die molare Wärmekapazität, Gl. (4.153), und die Zustandsgleichung des idealen Gases, Gl. (4.174), gewonnen werden. Der nächste Schritt in der Weiterentwicklung der diskreten Modellierung ist die Hinzunahme der potenziellen Energie, d.h. die Berücksichtigung der abstandsabhängigen zwischenmolekularen Wechselwirkungen aufgrund von anziehenden und abstoßenden Potenzialen. Wechselwirkungspotenziale sind wesentlich komplexer zu modellieren als die kinetische Energie, da, abgesehen vom zugrundeliegenden Modell der Zweiteilchenwechselwirkung wie z.B. dem Lennard-Jones-Potential, der Einfluss aller übrigen Teilchen auf das betrachtete Teilchen zu berücksichtigen ist. Die exakte mathematische Behandlung ist noch Gegenstand aktueller und künftiger Arbeiten und keineswegs abgeschlossen. Dieses abschließende Kapitel soll deshalb die grundlegenden Züge der Modellierungsmöglichkeiten diskutieren, um damit den theoretischen Grundstein für weiterführende Arbeiten zu legen.

5.2. Das Gleichungssystem

Das Gleichungssystem wird in einer sehr allgemeinen Darstellung formuliert, ohne näher auf ein konkretes Modell einzugehen. Daraus lassen sich aber bereits einige grundlegende Aussagen ableiten.

5.2.1. Kinetisches und potenzielles System

Die Energie eines Teilchens setzt sich aus seiner kinetischen und seiner potenziellen Energie zusammen. Das gleiche gilt entsprechend auch für die innere Energie des Gesamtsystems, deren beiden Anteile die Summe der kinetischen bzw. potenziellen Energie aller Teilchen sind. Der kinetische Anteil wird durch die Besetzungszahlen N_i , der potenzielle Anteil durch die Besetzungszahlen M_k modelliert:

$$U(N_i, M_k) = U_{\text{kin}}(N_i) + U_{\text{pot}}(M_k) \quad (5.1)$$

In Abschnitt 4.1.3 wurde bereits gezeigt, dass der kinetische und der potenzielle Zustand für die Teilchen des idealen Gases unabhängig sind, und deshalb die Entropie in zwei Terme aufspaltet. Diese Unabhängigkeit zwischen den beiden Zuständen bleibt aus den gleichen Gründen auch für das reale Gas aufrecht. Landau und Lifschitz (1978) formulieren das in § 29 ihres Standardwerks ebenso unmissverständlich. Das bedeutet, dass die Entropie des realen Gases wie jene des idealen Gases in zwei Terme aufspaltet, welche jeweils nur Funktion einer Gattung von Besetzungszahlen sind:

$$S(N_i, M_k) = S_{\text{kin}}(N_i) + S_{\text{pot}}(M_k) \quad (5.2)$$

Das kinetische System ist durch die Besetzungszahlen N_i gegeben, welche den kinetischen Anteil der inneren Energie U_{kin} und der Entropie S_{pot} festlegen. Die Modellierung erfolgt für das reale Gas völlig gleich wie für das ideale Gas, also durch (vgl. mit Gl. (4.63)):

$$U_{\text{kin}} = U_{\text{kin}}(N_i) = \sum_i N_i i \, de \quad (5.3)$$

$$S_{\text{kin}} = S_{\text{kin}}(N_i) = -k_B \sum_i N_i \ln \frac{N_i}{g_i \sum_j N_j} \quad (5.4)$$

Das potenzielle System wird durch die Besetzungszahlen M_k beschrieben. Diese definieren - in Abhängigkeit vom zugrundeliegenden Modell der Wechselwirkungskräfte - die potenzielle Energie U_{pot} und den potenziellen Anteil der Entropie S_{pot} :

$$U_{\text{pot}} = U_{\text{pot}}(M_k) \quad (5.5)$$

$$S_{\text{pot}} = S_{\text{pot}}(M_k) \quad (5.6)$$

Werden die Besetzungszahlen M_k als die Häufigkeiten bestimmter Volumszellen wie beim idealen Gas gedeutet, dann bestimmen sie auch das Volumen:

$$V = V(M_k) \quad (5.7)$$

Dieses Vorgehen ist plausibel wenn man bedenkt, dass die potenzielle Energie eines Systems sicher wesentlich durch das Volumen, welches die Abstände zwischen den wechselwirkenden Teilchen reguliert, bestimmt wird. Dies wird für die weiteren Überlegungen auch angenommen werden. Das betrachtete Gleichungssystem hat folgende Form (vergleiche auch mit (4.63)):

$$N = \sum_i N_i \quad (5.8a)$$

$$U = U(N_i, M_k) \quad (5.8b)$$

$$= U_{\text{kin}}(N_i) + U_{\text{pot}}(M_k) \quad (5.8c)$$

$$N = \sum_k M_k \quad (5.8d)$$

$$V = V(M_k) \quad (5.8e)$$

$$S = S(N_i, M_k) \quad (5.8f)$$

$$= S_{\text{kin}}(N_i) + S_{\text{pot}}(M_k) \quad (5.8g)$$

5.2.2. Lösungsweg

Die Extremalisierung der potenziellen Entropie unter den gegebenen Nebenbedingungen, Gln. (5.8) erfolgt mit der Methode nach Lagrange. Die Hilfsfunktion ist nun (vergleiche mit (4.64)):

$$\begin{aligned} F(N_i, M_k) = & S(N_i, M_k) - \lambda_1(N - N(N_i)) \\ & - \lambda_2(U - U(N_i, M_k)) \\ & - \lambda_3(N - N(M_k)) \\ & - \lambda_4(V - V(M_k)) \end{aligned} \quad (5.9)$$

Die Forderungen der Extremalisierung

$$\begin{aligned}\frac{\partial F(N_i, M_k)}{\partial N_i} &= 0, \quad \forall i \\ \frac{\partial F(N_i, M_k)}{\partial M_k} &= 0, \quad \forall k\end{aligned}$$

führen mit der Hilfsfunktion (5.9) auf:

$$\frac{\partial S_{\text{kin}}(N_i)}{\partial N_i} + \lambda_1 \left(\frac{\partial N(N_i)}{\partial N_i} \right) + \lambda_2 \left(\frac{\partial U_{\text{kin}}(N_i)}{\partial N_i} \right) = 0 \quad \forall i \quad (5.10a)$$

$$\frac{\partial S_{\text{pot}}(M_k)}{\partial M_k} + \lambda_2 \left(\frac{\partial U_{\text{pot}}(M_k)}{\partial M_k} \right) + \lambda_3 \left(\frac{\partial N(M_k)}{\partial M_k} \right) + \lambda_4 \left(\frac{\partial V(M_k)}{\partial M_k} \right) = 0 \quad \forall k \quad (5.10b)$$

Das Gleichungssystem (5.10) und die dazugehörigen Nebenbedingungen U , V und N des Gleichungssystems (5.8) spalten in zwei Gleichungssysteme, (5.10a) und (5.10b), auf, welche jeweils nur von einer Art Besetzungszahlen, N_i bzw. M_k , abhängig sind, und deshalb unabhängig voneinander gelöst werden können, auch wenn sie mit λ_2 einen gemeinsamen Lagrange-Multiplikator haben. Wie sich dieser auf die Lösung auswirkt wird in Kürze gezeigt. Die Ursache der in Bezug auf die zu variierenden Variablen Unabhängigkeit der beiden Gleichungssysteme (5.10a) und (5.10b) liegt darin, dass auch die beiden energetischen Terme U_{kin} und U_{pot} jeweils nur von einer Art der Besetzungszahlen abhängig sind (vgl. Gln. (5.1), (5.3) und (5.5)).

Das kinetische System, Gl. (5.10a), ist identisch mit dem kinetischen System des idealen Gases, Gln. (4.67) und (4.68). Die hier wesentlichen und weiterhin gültigen Ergebnisse sind gegeben durch die Gln. (4.100)

$$U_{\text{kin}}(N, q) = Nde \frac{Li(-\frac{3}{2}, q)}{Li(-\frac{1}{2}, q)} \quad (4.100a)$$

$$S_{\text{kin}}(N, q) = -Nk_B \left(\frac{Li(-\frac{3}{2}, q)}{Li(-\frac{1}{2}, q)} \ln q - \ln Li(-\frac{1}{2}, q) \right) \quad (4.100b)$$

und Gl. (4.90):

$$\lambda_2 = \frac{k_B}{de} \ln q . \quad (4.90)$$

Das potenzielle System, Gl. (5.10b) muss für jedes modellierte System individuell gelöst werden.

Das Vorgehen zur Extremalisierung des Gleichungssystems (5.8) besteht darin, zunächst das potenzielle System, Gl. (5.10b) zu lösen. Daraus ergibt sich der potenzielle Anteil der Entropie

$$S_{\text{pot}} = S_{\text{pot}}(U_{\text{pot}}, V, N) . \quad (5.12)$$

Die Lösung des kinetischen Systems

$$S_{\text{kin}} = S_{\text{kin}}(U_{\text{kin}}, N) \quad (5.13)$$

ist mit den Gleichungen (4.100a), (4.100b) und (4.90) bereits gegeben. Der gemeinsame Lagrange-Multiplikator λ_2 wird nun in den beiden Teilsystemen jeweils durch die übrigen Nebenbedingungen und die kinetische bzw. potenzielle Energie dargestellt. Im kinetischen System war λ_2 durch Gl. (4.90) gegeben, und $q = q(U_{\text{kin}}, N)$ implizit durch Gl. (4.100a) gegeben. Damit ist insgesamt λ_2 implizit durch U_{kin} und N gegeben:

$$\lambda_2 = \lambda_2(U_{\text{kin}}, N) . \quad (5.14)$$

Ebenso lässt sich im potenziellen System λ_2 - eventuell ebenfalls nur implizit - als Funktion von potenzieller Energie, Volumen und Teilchenzahl darstellen:

$$\lambda_2 = \lambda_2(U_{\text{pot}}, V, N) . \quad (5.15)$$

Gln. (5.14) und (5.15) zusammen bilden einen Zusammenhang zwischen den beiden Energietermen, welcher sich z.B. in der Form

$$U_{\text{pot}} = U_{\text{pot}}(U_{\text{kin}}, V, N) \quad (5.16)$$

darstellen lässt. Gemeinsam mit dem Ausdruck für die gesamte inneren Energie

$$U = U_{\text{kin}} + U_{\text{pot}}(U_{\text{kin}}) \quad (5.17)$$

lassen sich dann sowohl der kinetische als auch der potenzielle Anteil der inneren Energie in Abhängigkeit der drei ursprünglichen Nebenbedingungen darstellen:

$$U_{\text{kin}} = U_{\text{kin}}(U, V, N) \quad (5.18a)$$

$$U_{\text{pot}} = U_{\text{pot}}(U, V, N) \quad (5.18b)$$

Damit endlich lassen sich auch die beiden entropischen Terme als Funktion dieser Nebenbedingungen formulieren:

$$\boxed{S = S_{\text{kin}}(U, V, N) + S_{\text{pot}}(U, V, N)} \quad (5.19)$$

5.3. Allgemeine Eigenschaften der Lösung

Noch vor Behandlung eines konkreten Modells für die potenzielle Energie lassen sich bereits einige Aussagen über die Lösung treffen.

5.3.1. Die Temperatur

Da λ_2 der Lagrange-Multiplikator nicht nur der beiden Teilsysteme (5.10a) und (5.10b), sondern auch des Gesamtsystems (5.9) ist, gilt unter Beachtung der Bedeutung von Lagrange-Multiplikatoren gemäß Appendix C, Gln. (C.14):

$$\lambda_2 = -\frac{\partial S_{\text{kin}}}{\partial U_{\text{kin}}} \quad (5.20a)$$

$$= -\frac{\partial S_{\text{pot}}}{\partial U_{\text{pot}}} \quad (5.20b)$$

$$= -\frac{\partial S}{\partial U} \quad (5.20c)$$

Die letzte Gleichung legt wegen

$$\lambda_2 = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} = \frac{1}{T}$$

auch die Temperatur fest. Wegen Gl. (5.20a) ist λ_2 entsprechend den Abhandlungen des kinetischen Systems in Kapitel 4 durch Gl. (4.90) gegeben:

$$\lambda_2 = \frac{k_B}{de} \ln q \quad (4.90)$$

$$\Rightarrow q = e^{-\frac{de}{k_B T}} \quad (4.115)$$

Somit bleiben auch alle weiteren Aussagen über die für das ideale Gas abgeleitete Verteilung der kinetischen Energie aufrecht, und somit alle Aussagen über die Maxwell-Boltzmann-Verteilung. Auch die kinetischen Energien des realen Gases unterliegen einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung.

5.3.2. Die thermische Zustandsgleichung

Die Herleitung der thermischen Zustandsgleichung erfolgt mit

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} = \frac{P}{T}. \quad (5.21)$$

Es gilt:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} = \left(\frac{\partial S_{\text{kin}}}{\partial V} \right)_{U,N} + \left(\frac{\partial S_{\text{pot}}}{\partial V} \right)_{U,N} \quad (5.22)$$

S_{kin} ist bereits bekannt und kann durch Gl. (4.100b) dargestellt werden:

$$S_{\text{kin}}(N, q) = -Nk_B \left(\frac{Li(-\frac{3}{2}, q)}{Li(-\frac{1}{2}, q)} \ln q - \ln Li(-\frac{1}{2}, q) \right) \quad (4.100b)$$

Somit kann der erste Term auf der rechten Seite von Gl. (5.22) weiter evaluiert werden.

Es gilt:

$$\left(\frac{\partial S_{\text{kin}}}{\partial V} \right)_{U,N} = \left(\frac{\partial S_{\text{kin}}}{\partial q} \right)_N \left(\frac{\partial q}{\partial V} \right)_{U,N} \quad (5.23)$$

Die Auswertung des ersten Faktors auf der rechten Seite von Gl. (5.23) wurde bereits in Kapitel 4.5, Gl. (4.111) durchgeführt:

$$\left(\frac{\partial S_{\text{kin}}}{\partial q}\right)_N = -Nk_B \ln q \cdot \frac{\partial \text{Li}(-\frac{3}{2}, q)}{\partial q \text{Li}(-\frac{1}{2}, q)} \quad (4.111)$$

Für die Auswertung des zweiten Faktors auf der rechten Seite von Gl. (5.23) wird berücksichtigt, dass $q = q(U_{\text{kin}}, N)$ durch Gl. (4.100b) implizit gegeben ist. Mit

$$U_{\text{kin}} = U - U_{\text{pot}}$$

folgt

$$q = q(U, U_{\text{pot}}, N) \quad (5.24)$$

Diese Darstellung ist für die partielle Ableitung bei Konstanthalten von U und N geeignet:

$$\left(\frac{\partial q}{\partial V}\right)_{U,N} = \left(\frac{\partial q}{\partial U_{\text{pot}}}\right)_{U,N} \left(\frac{\partial U_{\text{pot}}}{\partial V}\right)_{U,N} \quad (5.25)$$

$$= \left(\frac{\partial U_{\text{pot}}}{\partial q}\right)_{U,N}^{-1} \left(\frac{\partial U_{\text{pot}}}{\partial V}\right)_{U,N} \quad (5.26)$$

Wegen

$$U_{\text{pot}} = U - U_{\text{kin}}$$

gilt:

$$\left(\frac{\partial U_{\text{pot}}}{\partial q}\right)_{U,N} = - \left(\frac{\partial U_{\text{kin}}}{\partial q}\right)_{U,N} \quad (5.27)$$

Die Ableitung auf der rechten Seite muss nicht ausgeführt werden, sie ist unter Verwendung von Gl. (4.100b):

$$\left(\frac{\partial U_{\text{kin}}}{\partial q}\right)_{U,N} = Nde \frac{\partial \text{Li}(-\frac{3}{2}, q)}{\partial q \text{Li}(-\frac{1}{2}, q)} \quad (5.28)$$

Einsetzen von Gl. (5.28) und Gl. (5.27) in Gl. (5.26) ergibt:

$$\left(\frac{\partial q}{\partial V}\right)_{U,N} = \left(-Nde \frac{\partial Li(-\frac{3}{2}, q)}{\partial q Li(-\frac{1}{2}, q)}\right)^{-1} \left(\frac{\partial U_{\text{pot}}}{\partial V}\right)_{U,N} \quad (5.29)$$

(4.111) und (5.29) zusammen in (5.23) ergibt insgesamt:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S_{\text{kin}}}{\partial V}\right)_{U,N} &= -Nk_B \ln q \cdot \frac{\partial Li(-\frac{3}{2}, q)}{\partial q Li(-\frac{1}{2}, q)} \cdot \left(-Nde \frac{\partial Li(-\frac{3}{2}, q)}{\partial q Li(-\frac{1}{2}, q)}\right)^{-1} \cdot \left(\frac{\partial U_{\text{pot}}}{\partial V}\right)_{U,N} \\ &= \frac{k_B}{de} \ln q \left(\frac{\partial U_{\text{pot}}}{\partial V}\right)_{U,N} \end{aligned} \quad (5.30)$$

Mit der weiterhin gültigen Gl. (4.115) (siehe 5.3.1)

$$q = e^{-\frac{de}{k_B T}} \quad (4.115)$$

folgt daraus schließlich:

$$\left(\frac{\partial S_{\text{kin}}}{\partial V}\right)_{U,N} = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U_{\text{pot}}}{\partial V}\right)_{U,N} \quad (5.31)$$

Diese Beziehung wird in Gl. (5.22) eingesetzt, und ergibt unter Berücksichtigung von Gl. (5.21):

$$-\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U_{\text{pot}}}{\partial V}\right)_{U,N} + \left(\frac{\partial S_{\text{pot}}}{\partial V}\right)_{U,N} = \frac{P}{T} \quad (5.32)$$

Der allgemein gültige Ausdruck für die thermische Zustandsgleichung in druckexpliziter Form lautet also:

$$\boxed{P = T \left(\frac{\partial S_{\text{pot}}}{\partial V}\right)_{U,N} - \left(\frac{\partial U_{\text{pot}}}{\partial V}\right)_{U,N}} \quad (5.33)$$

Dieses Ergebnis ist insofern erstaunlich, als dass der Druck, und damit auch die Zustandsgleichung offensichtlich nur durch die jeweils potenziellen Terme der inneren Energie bzw. der Entropie gegeben sind. Man darf aber nicht vergessen, dass in dieser Darstellung beide potenziellen Terme als Funktion der *gesamten* inneren Energie, und

natürlich auch des Volumens und der Teilchenzahl gegeben sind:

$$U_{\text{pot}} = U_{\text{pot}}(U, V, N) \quad (5.34)$$

$$S_{\text{pot}} = S_{\text{pot}}(U, V, N) \quad (5.35)$$

Nur so sind auch die partiellen Ableitungen in Gl. (5.33) verstehbar, denn dort muss ja neben der Teilchenanzahl auch die innere Energie konstant gehalten werden.

5.4. Strategien zur Modellierung

Um die Zustandsgleichung zu erhalten müssen also die potenziellen Terme der inneren Energie und der Entropie, Gln. (5.34) und (5.35) aufgestellt werden. Voraussetzung dafür ist aber die Modellierung der potenziellen Energie und des Volumens als Funktionen gemeinsamer Besetzungszahlen:

$$U_{\text{pot}} = U_{\text{pot}}(M_k) \quad (5.36)$$

$$V = V(M_k) \quad (5.37)$$

Diese generischen Gleichungen müssen erst durch spezielle Modelle konkretisiert werden, erst dadurch auch ergibt sich die Bedeutung der Besetzungszahlen. Hier sind mehrere Ansätze denkbar, die im Folgenden kurz skizziert werden.

5.4.1. Volumszellen gleicher Größe

Im Zuge dieser Modelle stellt man sich die Teilchen gedanklich auf verschiedene, aber gleich große Volumszellen, jeweils mit dem Volumen V_0 aufgeteilt vor. Die potenzielle Energie eines Teilchens hängt von der Teilchendichte in der Zelle, also von der Anzahl von Teilchen, welche sich in der Zelle befinden, ab. Dies ist eine in mehrerlei Hinsicht vereinfachende Annahme, denn

- Tatsächlich hängt die potenzielle Energie eines Teilchens von den genauen Abständen von den übrigen Teilchen in einer Zelle ab, also von den Koordinaten aller übrigen Teilchen, und nicht einfach von der Zahl der Teilchen in der Zelle
- Weiters tragen *alle* Teilchen, und nicht nur die Teilchen in der eigenen Zelle zur potenziellen Energie des Teilchens bei

- Wegen der vereinfachenden Annahme, dass nur die Teilchenzahl in der Zelle maßgebend für die potenzielle Energie ist, haben alle übrigen Teilchen in der gleichen Zelle die gleiche potenzielle Energie, was ebenfalls kaum der Realität entspricht

Die Volumszellen werden nun in Klassen gleicher Teilchenzahl unterteilt: jede Zelle der Klasse k enthält genau k Teilchen, und hat somit die Teilchendichte

$$n_k = \frac{k}{V_0} . \quad (5.38)$$

Alle Teilchen dieser Klasse haben die gleiche potenzielle Energie $u_{\text{pot},k}$, welche eine Funktion der entsprechenden Teilchendichte ist:

$$u_{\text{pot},k} = u_{\text{pot}}(n_k) \quad (5.39)$$

Die Besetzungszahlen M_k geben an, wie viele *Zellen* der Klasse k existieren. Die Gesamtteilchenzahl ist somit

$$N(M_k) = \sum_k k M_k , \quad (5.40)$$

und die gesamte innere Energie ist

$$U_{\text{pot}}(M_k) = \sum_k k M_k u_{\text{pot},k} = \sum_k k M_k u_{\text{pot}}(n_k) . \quad (5.41)$$

Das Gesamtvolumen ergibt sich, da alle Zellen die gleiche Größe haben einfach zu:

$$V(M_k) = V_0 \sum_k M_k \quad (5.42)$$

Da der potenzielle Zustand eines Teilchens durch seine potenzielle Energie festgelegt ist, lassen sich die zur Formulierung des entropischen Terms notwendigen relativen Häufigkeiten p_k darstellen als:

$$p_k = \frac{k M_k}{\sum_j j M_j} . \quad (5.43)$$

Mit

$$S_{\text{pot}} = -k_{\text{B}} \sum_k p_k \ln \frac{p_k}{g_k} \quad (5.44)$$

wurde auch ein allfälliger und noch zu bestimmender Entartungsfaktor g_k berücksichtigt. Somit lautet der potenzielle Anteil der Entropie:

$$S_{\text{pot}}(M_k) = -k_{\text{B}} \sum_k \frac{k M_k}{\sum_j j M_j} \ln \frac{k M_k}{g_k \sum_j j M_j} \quad (5.45)$$

Gln. (5.40), (5.41), (5.42) und (5.45) zusammengefasst ergeben den potenziellen Anteil des Gleichungssystems:

$$N = \sum_k k M_k \quad (5.46a)$$

$$U_{\text{pot}} = \sum_k k M_k u_{\text{pot}}(n_k) \quad (5.46b)$$

$$V = V_0 \sum_k M_k \quad (5.46c)$$

$$S_{\text{pot}} = -k_{\text{B}} \sum_k \frac{k M_k}{\sum_j j M_j} \ln \frac{k M_k}{g_k \sum_j j M_j} \quad (5.46d)$$

Bei diesen Modellen ist also die Teilchendichte n die diskretisierte Größe, und sie kann gemäß Gl. (5.38) die Werte

$$n_k = \frac{1}{V_0}, \frac{2}{V_0}, \dots, k \cdot \frac{1}{V_0}, \dots \quad (5.47)$$

annehmen. Der Faktor $dn = \frac{1}{V_0}$ hat also die gleiche Bedeutung wie die Größe de bei der Diskretisierung der kinetischen Energie. Die Bestimmung der Entartung erfolgt vollkommen analog wie für das kinetische System. Sie kann aber erst nach der genauen Angabe der Modellfunktion (5.39) erfolgen.

Zusammengefasst besteht die Modellierung im Wesentlichen aus zwei Schritten:

1. Aufstellen eines Ausdrucks für die potenzielle Energie eines Teilchens, $u_{\text{pot}}(n_k)$ in Gl. (5.39) als Funktion der Teilchendichte n_k der Volumszelle
2. Bestimmen des Entartungsfaktors g_k in Gl. (5.44)

Damit ist das Gleichungssystem (5.46) vollständig und kann gemäß den Ausführungen der letzten Abschnitte gelöst werden.

5.4.2. Abstandsmodelle

Diese Modelle nehmen einen hypothetischen Abstand eines Teilchens zu einem „effektiven Nachbarteilchen“ an. Die potenzielle Energie wird allein durch die Wechselwirkung des betrachteten Teilchens zu diesem Nachbarteilchen festgelegt. Aus diesem effektiven Abstand muss schließlich auch der Ausdruck für das Volumen abgeleitet werden.

Die Klassen k werden nun durch Teilchen gebildet, welche den gleichen effektiven Abstand l_k zu ihrem jeweiligen Nachbarteilchen haben:

$$l_k = k \, dl \, , \quad (5.48)$$

wobei dl eine im Prinzip beliebig kleine Längeneinheit ist, vergleichbar zur Größe d des kinetischen Systems. Es handelt sich also um die Diskretisierung des effektiven Abstandes l . Alle Teilchen der Klasse k haben die gleiche potenzielle Energie $u_{\text{pot},k}$, welche eine Funktion des entsprechenden effektiven Abstandes ist:

$$u_{\text{pot},k} = u_{\text{pot}}(l_k) \quad (5.49)$$

Die Besetzungszahlen M_k geben die Anzahl der *Teilchen* der Klasse k an. Die Gesamtteilchenzahl ist somit

$$N(M_k) = \sum_k M_k \, , \quad (5.50)$$

und die gesamte innere Energie ist

$$U_{\text{pot}}(M_k) = \sum_k M_k \, u_{\text{pot},k} = \sum_k M_k \, u_{\text{pot}}(l_k) \, . \quad (5.51)$$

Bei diesen Modellen wurden keine Zellen, und somit keine Zellvolumina definiert. Deshalb muss auch das Volumen v_k , welches ein Teilchen der Klasse k einnimmt, als Funktion dessen effektiven Abstandes l_k zu seinem Nachbarteilchen angegeben werden:

$$v_k = v(l_k) \, . \quad (5.52)$$

Das Gesamtvolumen ist dann :

$$V(M_k) = \sum_k M_k v_k = \sum_k M_k v(l_k) \quad (5.53)$$

Die relative Häufigkeit von Teilchen der Klasse k ist nun (vgl. mit Gln. (5.43))

$$p_k = \frac{M_k}{\sum_j M_j} , \quad (5.54)$$

und damit lautet der Ausdruck für den potenziellen Anteil der Entropie (vgl. mit Gln. (5.44) und (5.45)):

$$S_{\text{pot}} = -k_B \sum_k \frac{M_k}{\sum_j M_j} \ln \frac{M_k}{g_k \sum_j M_j} \quad (5.55)$$

Zusammengefasst lauten die Gleichungen des potenziellen Systems:

$$N = \sum_k M_k \quad (5.56a)$$

$$U_{\text{pot}} = \sum_k M_k u_{\text{pot}}(l_k) \quad (5.56b)$$

$$V = \sum_k M_k v(l_k) \quad (5.56c)$$

$$S_{\text{pot}} = -k_B \sum_k \frac{M_k}{\sum_j M_j} \ln \frac{M_k}{g_k \sum_j M_j} \quad (5.56d)$$

Die Modellierung besteht bei diesen Modellen gegenüber den im vorigen Abschnitt diskutierten Zellmodellen aus einem zusätzlichen Schritt, da nicht nur die potenzielle Energie, sondern auch das Volumen als Funktion des effektiven Abstandes angegeben werden muss. Auch ist der „effektive“ Abstand v.A. für Gase eine nur vage definierte Größe. Dies hängt aber ganz von der zugrundeliegenden Modellidee ab.

5.4.3. Volumsmodelle

Dieser Modelle ordnen jedem Teilchen ein individuelles Volumen zu. Gedanklich könnte man dies auch als Zellen mit variabler Zellengröße betrachten, wobei jede Zelle nur ein Teilchen enthält. Die Einteilung der Klassen erfolgt nach den Teilchenvolumina: Klasse

k fasst alle Teilchen mit gleichem Teilchenvolumen v_k zusammen:

$$v_k = k \, dv \quad (5.57)$$

Dabei wurde mit dv eine im Prinzip beliebig kleine Volumseinheit eingeführt, vergleichbar zur Größe de des kinetischen Systems. Es handelt sich also um die Diskretisierung des Teilchenvolumens v . Alle Teilchen der Klasse k haben die gleiche potenzielle Energie $u_{\text{pot},k}$, welche eine Funktion des individuellen Teilchenvolumens ist:

$$u_{\text{pot},k} = u_{\text{pot}}(v_k) , \quad (5.58)$$

Die Besetzungszahlen M_k geben die Anzahl Teilchen einer Klasse k . Somit behalten die Gleichungen (5.50), (5.51) und (5.55) auch bei diesen Modellen ihre Gültigkeit. Das Volumen ist:

$$V = \sum_k M_k v_k = \sum_k M_k v(l_k) \quad (5.59)$$

Zusammengefasst lauten die Gleichungen des potenziellen Systems:

$$N = \sum_k M_k \quad (5.60a)$$

$$U_{\text{pot}} = \sum_k M_k u_{\text{pot}}(v_k) \quad (5.60b)$$

$$V = \sum_k M_k v_k \quad (5.60c)$$

$$S_{\text{pot}} = -k_B \sum_k \frac{M_k}{\sum_j M_j} \ln \frac{M_k}{g_k \sum_j M_j} \quad (5.60d)$$

Volumensmodelle haben gegenüber den Abstandsmodellen den Vorteil, dass wiederum nur die potenzielle Energie modelliert werden muss, denn das Volumen, Gl. (5.60c) ist ja durch Gl. (5.57) diskretisiert. Es besteht aber auch ein Zusammenhang zwischen den Volumensmodellen und den Abstandsmodellen, wenn man dem individuellen Teilchenvolumen eine „charakteristische“ Länge etwa in der Art

$$l_{\text{charakteristisch}} \propto V^{\frac{1}{3}} \quad (5.61)$$

zuordnet. Mit dieser Funktion lässt sich dann auch die potenzielle Energie als Funktion dieser charakteristischen Länge angeben:

$$u_{\text{pot}}(v_k) = u_{\text{pot}}(v_k(l_{\text{charakteristisch},k})) \quad (5.62)$$

6. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Methode der diskreten Modellierung entwickelt, welche primär dazu dient, die Entropie als Funktion von innerer Energie, Volumen und Teilchenzahl darzustellen (Gln. (2.1), (2.2)), um daraus Zustandsgleichungen abzuleiten (Gln. (2.5), (2.6)). Ein zentrales Element ist dabei die Darstellung der thermodynamischen Entropie mit Hilfe der Shannon-Entropie unter Anwenden der Informationstheorie auf diskretisierte Variable, vor allem der inneren Energie (Kapitel 3). Es wurde ausführlich dargestellt, wie und unter welchen Voraussetzungen die Shannon-Entropie, und damit auch die thermodynamische Entropie eines Gesamtsystems aus den zugänglichen Zuständen der einzelnen Konstituenten dargestellt werden kann (Abschnitt 3.5). Dabei zeigte es sich, dass die Shannon-Entropie, ebenso wie die thermodynamische Entropie, einem Maximum-Prinzip zu unterziehen ist. Erst diese Extremalisierung liefert den eindeutigen Zusammenhang zwischen den vier thermodynamischen Größen. Das mathematische Verfahren, welches zur Extremalisierung angewandt wird ist die Methode von Lagrange (Appendix C).

Die Methode wird als *Diskrete Modellierung* bezeichnet, da jene Variablen, welche den Zustand der Teilchen festlegen, in der in Abschnitt 4.1 beschriebenen Weise diskretisiert werden. Dies hat den Zweck, dass sich damit die Shannon-Entropie elegant formulieren lässt. Im Fall des idealen Gases wurden die kinetische Energie und der Ortsvektor in Form der Volumszellen diskretisiert. Zur Diskretisierung insbesondere des realen Gases sind jedoch alle Zustandsgrößen, also Variablen, welche den Zustand des Teilchens beschreiben, geeignet.

Im Hauptteil dieser Arbeit wurde die Methode der diskreten Modellierung auf das Beispiel des idealen Gases angewandt (Kapitel 4). Dabei konnte nicht nur die thermische Zustandsgleichung des idealen Gases abgeleitet werden, sondern es wurden „nebenbei“ auch die Maxwell-Boltzmann-Verteilung der kinetischen Energie (Abschnitt 4.5.4) und die molare Wärmekapazität für unendlich hohe Temperatur (Abschnitt 4.5.6) abgeleitet. Die Bedeutung dieser beiden Ergebnisse liegt v.a. darin, dass sie die Korrektheit und

Anwendbarkeit der neuen Methode eindrucksvoll belegen.

Ein besonderes Merkmal der diskreten Modellierung ist, dass ihre Ergebnisse gewonnen werden, ohne wirklich auf die konventionelle Thermodynamik zurückzugreifen, auch wenn sie sich an dieser orientiert: sie wendet das Konzept der Shannon-Entropie, welches unter den in Kapitel 3 diskutierten Voraussetzungen auf zusammengesetzte Systeme erweiterbar ist, auf physikalische Vielteilchensysteme an. Dabei zeigt es sich, dass die Shannon-Entropie, wenn sie bei gegebenen Nebenbedingungen einer Extremalisierung unterzogen wird, der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit, und somit bis auf die Boltzmannkonstante der thermodynamischen Entropie gleicht. Als Nebenbedingungen fungieren jene Zustandsgrößen, welche den Zustand eines Systems vollständig beschreiben. Für ein Einkomponentengas können genau drei Größen als Nebenbedingung unabhängig angegeben werden: Innere Energie, Volumen und Teilchenzahl (Stoffmenge). Dies ist übrigens die einzige Aussage, welche man der konventionellen Thermodynamik zuschreiben könnte. Sie tritt dort in Form der Gibbs'schen Fundamentalgleichung

$$S = S(U, V, N)$$

auf. Zur Gewinnung der Zustandsgleichungen werden zwar die ebenfalls aus der Thermodynamik bekannten Beziehungen, Gln. (2.3) und (2.4) angewandt; tatsächlich können diese aber eher als Definitionen der thermodynamischen Temperatur und des Druckes aufgefasst werden.

Mit dieser Arbeit wurde die diskrete Modellierung systematisch und mathematisch streng eingeführt und am Beispiel des idealen Gases verifiziert. Im Unterschied zu konventionellen statistischen Verfahren werden Systeme auf molekularer Ebene modelliert, d.h. es werden die Zustände der Moleküle im Verbund (vgl. dazu Abschnitt 3.5) zur Formulierung der Entropie herangezogen, und nicht, wie sonst in der konventionellen statistischen Thermodynamik üblich, von vornherein Mittelwerte. Die Methode ist damit hervorragend geeignet, reale Systeme schrittweise „realer“ zu beschreiben. Zusätzlich eröffnet sie mit der Verwendung der Shannon-Entropie und dem Extremalisierungsprinzip einen interessanten Blick auf die Größe Entropie und ihren Zusammenhang mit den als Nebenbedingungen formulierten Zustandsgrößen innere Energie, Volumen und Teilchenzahl bzw. mit der Temperatur als auftretendem Lagrange-Multiplikator. Darauf soll der im Titel dieser Arbeit erwähnte Begriff *Interpretationsmöglichkeiten* verweisen.

Abschließend sei auf die weiterführende Arbeit von [Wallek \(2013\)](#) hingewiesen, in

welcher die Methode der diskreten Modellierung auf kondensierte Phasen angewandt wird.

APPENDIX

A. Consistency property

Um die consistency property in streng mathematischer Form zu schreiben, werden die Elementarereignisse A_i und die Gruppenereignisse B_k folgendermaßen angeschrieben:

$$\{B_k\} = \left\{ \underbrace{\{A_1, A_2\}}_{B_1}, \underbrace{\{A_3, A_4, A_5, A_6\}}_{B_2}, \dots, \underbrace{\{A_{n-2}, A_{n-1}, A_m\}}_{B_g} \right\} \quad (\text{A.1})$$

Die Wahrscheinlichkeiten der Elementarereignisse A_i sind die $p_i = p_1, \dots, p_m$. Sei g_j die Anzahl von Elementarereignissen in der Gruppe j , dann kennzeichnet die Zahl

$$l_k \equiv \sum_{j=1}^k g_j \quad (\text{A.2})$$

den Index des letzten Elementarereignisses in der Gruppe k und $l_{k-1} + 1$ den Index des ersten Elementes dieser Gruppe. Damit kann man die Wahrscheinlichkeit der Gruppe k mit

$$w_k = \sum_{i=l_{k-1}+1}^{l_k} p_i \quad (\text{A.3})$$

anschreiben, und die Shannon-Entropie des Systems lautet:

$$\boxed{H(p_1, \dots, p_m) = H(w_1, \dots, w_g) + \sum_{k=1}^g w_k H\left(\frac{p_{l_{k-1}+1}}{w_k}, \dots, \frac{p_{l_k}}{w_k}\right)} \quad (\text{A.4})$$

oder in verkürzter Schreibweise

$$\boxed{H(\bar{p}) = H(\bar{w}) + \sum_{k=1}^g w_k H(\bar{w}_k)} \quad (\text{A.5})$$

Beweis Die hier gebrachte Beweisführung orientiert sich an jener in [Ben-Naim \(2008b\)](#):

$$H(\bar{p}) = - \sum_{i=1}^m p_i \ln p_i \quad (\text{A.6})$$

$$= - \sum_{k=1}^g \sum_{i=l_{k-1}+1}^{l_k} p_i \ln p_i \quad (\text{A.7})$$

Dabei wurde die Summation über alle p_i in eine Doppelsumme aufgespalten. Die äußere Summation geht über alle Gruppen, die innere Summation findet innerhalb jeder Gruppe statt. Nun wird mit dem Faktor $1 = \frac{w_k}{w_k}$ erweitert, und zwar sowohl außerhalb als auch innerhalb des Logarithmus:

$$H(\bar{p}) = - \sum_{k=1}^g \frac{w_k}{w_k} \sum_{i=l_{k-1}+1}^{l_k} p_i \ln p_i \frac{w_k}{w_k} \quad (\text{A.8})$$

$$= - \sum_{k=1}^g w_k \sum_{i=l_{k-1}+1}^{l_k} \frac{p_i}{w_k} \ln w_k \frac{p_i}{w_k} \quad (\text{A.9})$$

$$= - \sum_{k=1}^g w_k \sum_{i=l_{k-1}+1}^{l_k} \frac{p_i}{w_k} \left(\ln w_k + \ln \frac{p_i}{w_k} \right) \quad (\text{A.10})$$

$$= - \sum_{k=1}^g w_k \sum_{i=l_{k-1}+1}^{l_k} \frac{p_i}{w_k} \ln w_k - \underbrace{\sum_{k=1}^g w_k \sum_{i=l_{k-1}+1}^{l_k} \frac{p_i}{w_k} \ln \frac{p_i}{w_k}}_{-H(\bar{w}_k)} \quad (\text{A.11})$$

Die Wahrscheinlichkeiten $\frac{p_i}{w_k}$ sind innerhalb einer Gruppe jeweils normiert, denn w_k ist ja eben gerade die Summe der Wahrscheinlichkeiten in der Gruppe k . Somit ist der

zusammengefasste Term tatsächlich die negative Shannon-Entropie der Gruppe k .

$$H(\bar{p}) = - \sum_{k=1}^g \sum_{i=l_{k-1}+1}^{l_k} p_i \ln w_k + \sum_{k=1}^g w_k H(\bar{w}_k) \quad (\text{A.12})$$

$$= - \sum_{k=1}^g \ln w_k \underbrace{\sum_{i=l_{k-1}+1}^{l_k} p_i}_{w_k} + \sum_{k=1}^g w_k H(\bar{w}_k) \quad (\text{A.13})$$

$$= - \sum_{k=1}^g w_k \ln w_k + \sum_{k=1}^g w_k H(\bar{w}_k) \quad (\text{A.14})$$

$$= H(\bar{w}) + \sum_{k=1}^g w_k H(\bar{w}_k) \quad (\text{A.15})$$

Damit wurde die consistency property (3.31) bzw. (A.4) und (A.5) bewiesen.

B. Nebenrechnungen zur Extremalisierung

B.1. Berechnung der Wahrscheinlichkeiten des zusammengesetzten Systems

Die Wahrscheinlichkeiten der Zustände des zusammengesetzten Systems lauten allgemein:

$$q_k = q_{i_1, i_2, \dots, i_N} \quad (\text{B.1})$$

Der Funktionswert jeder dieser „zusammengesetzten“ Zustände sei die Summe der Funktionswerte der Einzelsysteme:

$$g_k = g_{i_1, i_2, \dots, i_N} = f_1 + f_2 + \dots + f_N \quad (\text{B.2})$$

Die Wahrscheinlichkeiten der Zustände des extremalisierten Gesamtsystems sind:

$$q_k = \frac{x_G^{g_k}}{\sum_{j=1}^m x_G^{g_j}} \quad (\text{B.3})$$

In Gl. (B.3) werden (B.1) und (B.2) eingesetzt:

$$\begin{aligned}
 q_{i_1, i_2, \dots, i_N} &= \frac{x_G^{g_{i_1, i_2, \dots, i_N}}}{\sum_{i_1=1}^m \sum_{i_2=1}^m \cdots \sum_{i_N=1}^m x_G^{g_{i_1, i_2, \dots, i_N}}} \\
 &= \frac{x_G^{f_{i_1}} \cdot x_G^{f_{i_2}} \cdot \dots \cdot x_G^{f_{i_N}}}{\sum_{i_1=1}^m \sum_{i_2=1}^m \cdots \sum_{i_N=1}^m x_G^{f_{i_1}} \cdot x_G^{f_{i_2}} \cdot \dots \cdot x_G^{f_{i_N}}} \\
 &= \frac{x_G^{f_{i_1}} \cdot x_G^{f_{i_2}} \cdot \dots \cdot x_G^{f_{i_N}}}{\sum_{i_1=1}^m x_G^{f_{i_1}} \sum_{i_2=1}^m x_G^{f_{i_2}} \cdots \sum_{i_N=1}^m x_G^{f_{i_N}}} \\
 &= \frac{x_G^{f_{i_1}}}{\sum_{i_1=1}^m x_G^{f_{i_1}}} \cdot \frac{x_G^{f_{i_2}}}{\sum_{i_2=1}^m x_G^{f_{i_2}}} \cdot \dots \cdot \frac{x_G^{f_{i_N}}}{\sum_{i_N=1}^m x_G^{f_{i_N}}}
 \end{aligned}$$

Die Nenner der Faktoren in der letzten Zeile unterscheiden sich nur durch eine unterschiedliche Bezeichnung des Index. Sie haben alle denselben Wert, und es folgt:

$$\boxed{q_{i_1, i_2, \dots, i_N} = \frac{x_G^{f_{i_1}} \cdot x_G^{f_{i_2}} \cdot \dots \cdot x_G^{f_{i_N}}}{\left(\sum_{i=1}^m x_G^{f_i}\right)^N}} \quad (\text{B.4})$$

B.2. Extremalisierungsbedingung

x_G in Gl. (B.3) ist die numerische Lösung der Gleichung

$$\frac{\sum_{i=1}^{m^N} g_i x_G^{g_i}}{\sum_{j=1}^{m^N} x_G^{g_j}} = \langle g \rangle \quad (\text{B.5})$$

In Gl. (B.3) werden Gl. (B.1) und Gl. (B.2) eingesetzt:

$$\begin{aligned}
 \langle g \rangle &= \frac{\sum_{i_1=1}^m \sum_{i_2=1}^m \cdots \sum_{i_N=1}^m g_{i_1, i_2, \dots, i_N} x_G^{g_{i_1, i_2, \dots, i_N}}}{\sum_{i_1=1}^m \sum_{i_2=1}^m \cdots \sum_{i_N=1}^m x_G^{g_{i_1, i_2, \dots, i_N}}} \\
 &= \frac{\sum_{i_1=1}^m \sum_{i_2=1}^m \cdots \sum_{i_N=1}^m (f_{i_1} + f_{i_2} + \dots + f_{i_N}) x_G^{(f_{i_1} + f_{i_2} + \dots + f_{i_N})}}{\sum_{i_1=1}^m \sum_{i_2=1}^m \cdots \sum_{i_N=1}^m x_G^{(f_{i_1} + f_{i_2} + \dots + f_{i_N})}} \\
 &= \frac{\sum_{i_1=1}^m \sum_{i_2=1}^m \cdots \sum_{i_N=1}^m (f_{i_1} + f_{i_2} + \dots + f_{i_N}) x_G^{f_{i_1}} x_G^{f_{i_2}} \cdots x_G^{f_{i_N}}}{\sum_{i_1=1}^m \sum_{i_2=1}^m \cdots \sum_{i_N=1}^m x_G^{f_{i_1}} x_G^{f_{i_2}} \cdots x_G^{f_{i_N}}}
 \end{aligned}$$

Nun werden die Faktoren wieder unter die entsprechenden Summensymbole gestellt, und der geklammerte Summenausdruck wird in einzelne Terme aufgespalten:

$$\begin{aligned}
 \langle g \rangle &= \frac{\sum_{i_1=1}^m f_{i_1} x_G^{f_{i_1}} \sum_{i_2=1}^m x_G^{f_{i_2}} \cdots \sum_{i_N=1}^m x_G^{f_{i_N}}}{\sum_{i_1=1}^m x_G^{f_{i_1}} \sum_{i_2=1}^m x_G^{f_{i_2}} \cdots \sum_{i_N=1}^m x_G^{f_{i_N}}} \\
 &+ \frac{\sum_{i_1=1}^m x_G^{f_{i_1}} \sum_{i_2=1}^m f_{i_2} x_G^{f_{i_2}} \cdots \sum_{i_N=1}^m x_G^{f_{i_N}}}{\sum_{i_1=1}^m x_G^{f_{i_1}} \sum_{i_2=1}^m x_G^{f_{i_2}} \cdots \sum_{i_N=1}^m x_G^{f_{i_N}}} \\
 &\vdots \\
 &+ \frac{\sum_{i_1=1}^m x_G^{f_{i_1}} \sum_{i_2=1}^m x_G^{f_{i_2}} \cdots \sum_{i_N=1}^m f_{i_N} x_G^{f_{i_N}}}{\sum_{i_1=1}^m x_G^{f_{i_1}} \sum_{i_2=1}^m x_G^{f_{i_2}} \cdots \sum_{i_N=1}^m x_G^{f_{i_N}}}
 \end{aligned}$$

Jede der Terme kann durch Kürzen unabhängiger Summenfaktoren weiter vereinfacht werden:

$$\langle g \rangle = \frac{\sum_{i_1=1}^m f_{i_1} x_G^{f_{i_1}}}{\sum_{i_1=1}^m x_G^{f_{i_1}}} + \frac{\sum_{i_2=1}^m f_{i_2} x_G^{f_{i_2}}}{\sum_{i_2=1}^m x_G^{f_{i_2}}} + \dots + \frac{\sum_{i_N=1}^m f_{i_N} x_G^{f_{i_N}}}{\sum_{i_N=1}^m x_G^{f_{i_N}}}$$

Man erkennt, dass alle N Terme denselben Ausdruck darstellen - nur der Summationsindex ist unterschiedlich. Zusammenfassend lautet die Gleichung:

$$\boxed{\langle g \rangle = N \cdot \frac{\sum_{k=1}^m f_k x_G^{f_k}}{\sum_{k=1}^m x_G^{f_k}}} \quad (\text{B.6})$$

B.3. Maximale Shannon-Entropie

Die Shannon-Entropie des Gesamtsystems ist:

$$H_G = \sum_{k=1}^{m^N} q_k \ln q_k \quad (\text{B.7})$$

Nun werden (B.1) und (B.4) eingesetzt:

$$\begin{aligned} H_G &= - \sum_{i_1=1}^m \sum_{i_2=1}^m \dots \sum_{i_N=1}^m q_{i_1, i_2, \dots, i_N} \ln q_{i_1, i_2, \dots, i_N} \\ &= \frac{-1}{\left(\sum_{i=1}^m x_G^{f_i}\right)^N} \sum_{i_1=1}^m \sum_{i_2=1}^m \dots \sum_{i_N=1}^m x_G^{f_{i_1}} x_G^{f_{i_2}} \dots x_G^{f_{i_N}} \ln \frac{x_G^{f_{i_1}} x_G^{f_{i_2}} \dots x_G^{f_{i_N}}}{\left(\sum_{i=1}^m x_G^{f_i}\right)^N} \end{aligned}$$

Dieser Ausdruck lässt sich schreiben als

$$H_G = - \frac{A}{\left(\sum_{i=1}^m x_G^{f_i}\right)^N} + \frac{B}{\left(\sum_{i=1}^m x_G^{f_i}\right)^N}, \quad (\text{B.8})$$

mit

$$A = \sum_{i_1=1}^m \sum_{i_2=1}^m \dots \sum_{i_N=1}^m x_G^{f_{i_1}} x_G^{f_{i_2}} \dots x_G^{f_{i_N}} \ln x_G^{f_{i_1}} x_G^{f_{i_2}} \dots x_G^{f_{i_N}} \quad (\text{B.9})$$

$$B = \sum_{i_1=1}^m \sum_{i_2=1}^m \dots \sum_{i_N=1}^m x_G^{f_{i_1}} x_G^{f_{i_2}} \dots x_G^{f_{i_N}} \ln \left(\sum_{i=1}^m x_G^{f_i} \right)^N \quad (\text{B.10})$$

Zunächst wird A ausgewertet. Der Logarithmus der Produkte wird in die Summe der Logarithmen aufgespalten, außerdem werden die Faktoren direkt hinter das entsprechende Summensymbol platziert:

$$\begin{aligned} A &= \sum_{i_1=1}^m x_G^{f_{i_1}} \ln x_G^{f_{i_1}} \sum_{i_2=1}^m x_G^{f_{i_2}} \dots \sum_{i_N=1}^m x_G^{f_{i_N}} \\ &+ \sum_{i_1=1}^m x_G^{f_{i_1}} \sum_{i_2=1}^m x_G^{f_{i_2}} \ln x_G^{f_{i_2}} \dots \sum_{i_N=1}^m x_G^{f_{i_N}} \\ &\vdots \\ &+ \sum_{i_1=1}^m x_G^{f_{i_1}} \sum_{i_2=1}^m x_G^{f_{i_2}} \dots \sum_{i_N=1}^m x_G^{f_{i_N}} \ln x_G^{f_{i_N}} \end{aligned}$$

Die Mehrfachsummen in jedem Term sind unabhängig und können in Produkte aufgespalten werden. Diese enthalten jeweils gleiche Ausdrücke und werden zusammengefasst:

$$\begin{aligned} A &= \sum_{i_1=1}^m x_G^{f_{i_1}} \ln x_G^{f_{i_1}} \cdot \left(\sum_{i=1}^m x_G^{f_i} \right)^{N-1} \\ &+ \sum_{i_2=1}^m x_G^{f_{i_2}} \ln x_G^{f_{i_2}} \cdot \left(\sum_{i=1}^m x_G^{f_i} \right)^{N-1} \\ &\vdots \\ &+ \sum_{i_N=1}^m x_G^{f_{i_N}} \ln x_G^{f_{i_N}} \cdot \left(\sum_{i=1}^m x_G^{f_i} \right)^{N-1} \end{aligned}$$

Man kann erkennen, dass die N Zeilen jeweils den gleichen Ausdruck nur mit einem anderen Summationsindex darstellen und somit zusammengefasst werden können:

$$A = N \cdot \sum_{i=1}^m x_G^{f_i} \ln x_G^{f_i} \cdot \left(\sum_{i=1}^m x_G^{f_i} \right)^{N-1} \quad (\text{B.11})$$

Im Ausdruck für B in (B.10) werden die einzelnen Faktoren nun ebenfalls unter die jeweiligen Summen positioniert:

$$B = \sum_{i_1=1}^m x_G^{f_{i_1}} \sum_{i_2=1}^m x_G^{f_{i_2}} \dots \sum_{i_N=1}^m x_G^{f_{i_N}} \ln \left(\sum_{i=1}^m x_G^{f_i} \right)^N \quad (\text{B.12})$$

Die einzelnen Terme werden wieder zusammengefasst und ergeben:

$$B = \left(\sum_{i=1}^m x_G^{f_i} \right)^N \cdot \ln \left(\sum_{i=1}^m x_G^{f_i} \right)^N \quad (\text{B.13})$$

$$= N \cdot \left(\sum_{i=1}^m x_G^{f_i} \right)^N \cdot \ln \sum_{i=1}^m x_G^{f_i} \quad (\text{B.14})$$

Nun werden (B.11) und (B.14) in (B.8) eingesetzt, und man erhält für die maximierte Shannon-Entropie:

$$\boxed{H_G = N \cdot \left(- \frac{\sum_{i=1}^m x_G^{f_i} \ln x_G^{f_i}}{\sum_{i=1}^m x_G^{f_i}} + \ln \sum_{i=1}^m x_G^{f_i} \right)} \quad (\text{B.15})$$

C. Methode der Lagrange-Multiplikatoren

Gegeben seien eine Funktion f welche von den Variablen x_1, \dots, x_n abhängt

$$f = f(x_1, \dots, x_n)$$

sowie m Nebenbedingungen der Form

$$\begin{aligned} h_1 &= h_1(x_1, \dots, x_n) \\ &\vdots \\ h_m &= h_m(x_1, \dots, x_n) \end{aligned}$$

Das Problem: Gesucht werde das Extremum von f unter den Nebenbedingungen h_1 bis h_m , also jene Werte x_1, \dots, x_n , welche die Nebenbedingungen h_1, \dots, h_m erfüllen und für welche die Funktion f extremal wird.

Es ist praktischer, die Nebenbedingungen in impliziter Form zu schreiben, sodass eine Seite der Gleichung 0 ist:

$$\begin{aligned} g_1 &= h_1 - h_1(x_1, \dots, x_n) = 0 \\ &\vdots \\ g_m &= h_m - h_m(x_1, \dots, x_n) = 0 \end{aligned}$$

Im Prinzip könnte man die Nebenbedingungen nach verschiedenen Variablen auflösen und diese Funktionen in f einsetzen, wodurch sich die Dimension des Problems reduzieren ließe.

Beispiel Gegeben sei eine Funktion

$$f = f(x_1, x_2)$$

und eine Nebenbedingung

$$g = g(x_1, x_2) = 0$$

Nun kann die Variable x_2 durch die Nebenbedingung als Funktion von x_1 ausgedrückt werden:

$$x_2 = \tilde{g}(x_1)$$

und somit in f eingesetzt werden:

$$f = f(x_1, \tilde{g}(x_1)) = \tilde{f}(x_1)$$

Das Extremum ist schließlich die Nullstelle der ersten Ableitung:

$$\frac{\partial \tilde{f}}{\partial x_1} = 0 .$$

Dieses Vorgehen versagt aber, wenn die Nebenbedingungen nicht explizit nach den Variablen auflösbar sind. Mit der Methode nach Lagrange erhält man die Lösung des Variationsproblems auch ohne die Nebenbedingungen explizit nach bestimmten Variablen auflösen zu müssen.

Die Methode nach Lagrange Gegeben seien die Funktion

$$f = f(x_1, \dots, x_n) \tag{C.1}$$

sowie m Nebenbedingung

$$h_1 = h_1(x_1, \dots, x_n) \tag{C.2a}$$

$$h_2 = h_2(x_1, \dots, x_n) \tag{C.2b}$$

⋮

$$h_m = h_m(x_1, \dots, x_n) \tag{C.2c}$$

bzw.

$$g_1(x_1, \dots, x_n) \equiv h_1 - h_1(x_1, \dots, x_n) = g_1(x_1, \dots, x_n) = 0 \quad (\text{C.3a})$$

$$g_2(x_1, \dots, x_n) \equiv h_2 - h_2(x_1, \dots, x_n) = g_2(x_1, \dots, x_n) = 0 \quad (\text{C.3b})$$

⋮

$$g_m(x_1, \dots, x_n) \equiv h_m - h_m(x_1, \dots, x_n) = g_m(x_1, \dots, x_n) = 0 \quad (\text{C.3c})$$

Dabei ist mit h_1 der als Variable dargestellte **Wert** der Nebenbedingung, und mit $h_1(x_1, \dots, x_n)$ die Nebenbedingung als **Funktion** der x_1, \dots, x_n gemeint. Man bilde die Hilfsfunktion

$$\Phi(x_1, \dots, x_n) \equiv f(x_1, \dots, x_n) - \sum_{i=1}^m \lambda_i g_i(x_1, \dots, x_n) \quad (\text{C.4})$$

und führe diese ad extremum:

$$\frac{\partial \Phi(x_1, \dots, x_n)}{\partial x_1} = \frac{\partial}{\partial x_1} \left(f(x_1, \dots, x_n) - \sum_{i=1}^m \lambda_i g_i(x_1, \dots, x_n) \right) = 0 \quad (\text{C.5a})$$

$$\frac{\partial \Phi(x_1, \dots, x_n)}{\partial x_2} = \frac{\partial}{\partial x_2} \left(f(x_1, \dots, x_n) - \sum_{i=1}^m \lambda_i g_i(x_1, \dots, x_n) \right) = 0 \quad (\text{C.5b})$$

⋮

$$\frac{\partial \Phi(x_1, \dots, x_n)}{\partial x_n} = \frac{\partial}{\partial x_n} \left(f(x_1, \dots, x_n) - \sum_{i=1}^m \lambda_i g_i(x_1, \dots, x_n) \right) = 0 \quad (\text{C.5c})$$

Vereinfacht geschrieben:

$$\frac{\partial f}{\partial x_1} - \lambda_1 \frac{\partial g_1}{\partial x_1} - \lambda_2 \frac{\partial g_2}{\partial x_1} - \dots - \lambda_m \frac{\partial g_m}{\partial x_1} = 0 \quad (\text{C.6a})$$

$$\frac{\partial f}{\partial x_2} - \lambda_1 \frac{\partial g_1}{\partial x_2} - \lambda_2 \frac{\partial g_2}{\partial x_2} - \dots - \lambda_m \frac{\partial g_m}{\partial x_2} = 0 \quad (\text{C.6b})$$

⋮

$$\frac{\partial f}{\partial x_n} - \lambda_1 \frac{\partial g_1}{\partial x_n} - \lambda_2 \frac{\partial g_2}{\partial x_n} - \dots - \lambda_m \frac{\partial g_m}{\partial x_n} = 0 \quad (\text{C.6c})$$

Mit den n Gleichungen (C.6) und den m Nebenbedingungen (C.3) lassen sich die n Werte x_1, \dots, x_n und die m Lagrange-Multiplikatoren $\lambda_1, \dots, \lambda_m$ berechnen. Die gewonnenen Werte $x_1 \dots x_n$ machen die Zielfunktion f unter den einschränkenden Nebenbedingungen g_1, \dots, g_m extremal.

Die Lagrange-Multiplikatoren Die *extremalisierte* Zielfunktion f_{ext} hängt natürlich von der Wahl der Nebenbedingungen h_1, \dots, h_m bzw. g_1, \dots, g_m ab. Sie kann also als Funktion der Nebenbedingungen g_1, \dots, g_m geschrieben werden:

$$f_{ext} = f_{ext}(g_1(x_1, \dots, x_n), \dots, g_m(x_1, \dots, x_n)) \quad (\text{C.7})$$

Nun gilt aber ganz allgemein:

$$\frac{\partial f}{\partial x_1} = \frac{\partial f}{\partial g_1} \frac{\partial g_1}{\partial x_1} + \frac{\partial f}{\partial g_2} \frac{\partial g_2}{\partial x_1} + \dots + \frac{\partial f}{\partial g_m} \frac{\partial g_m}{\partial x_1} \quad (\text{C.8})$$

Analog gilt diese Gleichung für alle Ableitungen nach den x_1, x_2, \dots, x_n . Verschiebt man alle Terme auf die linke Seite erhält man:

$$\frac{\partial f}{\partial x_1} - \frac{\partial f}{\partial g_1} \frac{\partial g_1}{\partial x_1} - \frac{\partial f}{\partial g_2} \frac{\partial g_2}{\partial x_1} - \dots - \frac{\partial f}{\partial g_m} \frac{\partial g_m}{\partial x_1} = 0 \quad (\text{C.9a})$$

$$\frac{\partial f}{\partial x_2} - \frac{\partial f}{\partial g_1} \frac{\partial g_1}{\partial x_2} - \frac{\partial f}{\partial g_2} \frac{\partial g_2}{\partial x_2} - \dots - \frac{\partial f}{\partial g_m} \frac{\partial g_m}{\partial x_2} = 0 \quad (\text{C.9b})$$

⋮

$$\frac{\partial f}{\partial x_n} - \frac{\partial f}{\partial g_1} \frac{\partial g_1}{\partial x_n} - \frac{\partial f}{\partial g_2} \frac{\partial g_2}{\partial x_n} - \dots - \frac{\partial f}{\partial g_m} \frac{\partial g_m}{\partial x_n} = 0 \quad (\text{C.9c})$$

Vergleicht man die beiden Gleichungssystem (C.6) und (C.9), erkennt man, dass die Lagrange-Multiplikatoren die partiellen Ableitungen der Zielfunktion nach den Neben-

bedingungen g_1, \dots, g_m sind:

$$\lambda_1 = \frac{\partial f}{\partial g_1} \quad (\text{C.10a})$$

$$\lambda_2 = \frac{\partial f}{\partial g_2} \quad (\text{C.10b})$$

\vdots

$$\lambda_m = \frac{\partial f}{\partial g_m} \quad (\text{C.10c})$$

Weiters gilt wegen Gl. (C.3):

$$\frac{\partial f}{\partial g_1} = -\frac{\partial f}{\partial h_1} \quad (\text{C.11})$$

$$\frac{\partial f}{\partial g_2} = -\frac{\partial f}{\partial h_2} \quad (\text{C.12})$$

\vdots

$$\frac{\partial f}{\partial g_m} = -\frac{\partial f}{\partial h_m} \quad (\text{C.13})$$

Somit lauten die Lagrange-Multiplikatoren unter Verwendung der „expliziten“ Nebenbedingungen h_1, \dots, h_m :

$$\lambda_1 = -\frac{\partial f}{\partial h_1} \quad (\text{C.14a})$$

$$\lambda_2 = -\frac{\partial f}{\partial h_2} \quad (\text{C.14b})$$

\vdots

$$\lambda_m = -\frac{\partial f}{\partial h_m} \quad (\text{C.14c})$$

Homogene Funktionen Für Funktionen, welche homogen ersten Grades in ihren expliziten Nebenbedingungen sind, also:

$$f(\alpha h_1, \alpha h_2, \dots, \alpha h_m) = \alpha f(h_1, h_2, \dots, h_m) \quad (\text{C.15a})$$

gilt der Satz von Euler (siehe Appendix D):

$$f(h_1, \dots, h_m) = \frac{\partial f}{\partial h_1} h_1 + \frac{\partial f}{\partial h_2} h_2 + \dots + \frac{\partial f}{\partial h_m} h_m \quad (\text{C.16a})$$

$$= -\lambda_1 h_1 - \lambda_2 h_2 - \dots - \lambda_m h_m \quad (\text{C.16b})$$

Eine mathematisch strenge Darstellung der Methode von Lagrange findet sich z.B. in [Fließbach \(2003\)](#).

D. Satz von Euler für homogene Funktionen

Gegeben sei eine Funktion $f(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots)$, und sie sei homogen vom Grade g bezüglich der Variablen x_i :

$$f(\alpha x_i) = \alpha^g f(x_i) \quad (\text{D.1})$$

Dann gilt:

$$g f = \sum_i \lambda_i x_i$$

mit

$$\lambda_i = \frac{\partial f}{\partial x_i}$$

Beweis:

Gl. (D.1) nach α abgeleitet, wobei auf der linken Seite die Kettenregel angewandt wird:

$$\sum_i \frac{\partial f}{\partial(\alpha x_i)} \frac{\partial(\alpha x_i)}{\partial \alpha} = g \alpha^{g-1} f(x_i)$$

Dies gilt für alle $\alpha > 0$, also auch für $\alpha = 1$. Berücksichtigt man noch $\frac{\partial(\alpha x_i)}{\partial \alpha} = x_i$, ist der Satz bewiesen:

$$\sum_i \frac{\partial f}{\partial x_i} x_i = g f(x_i)$$

E. 1D- und 2D-Entartung

Entartung im 2-dimensionalen Fall Dieser ist dem im Abschnitt 4.2 behandelten 3-dimensionalen Fall recht ähnlich. Im 2-dimensionalen Fall tritt anstelle der Kugelschale (vgl. Abb. 4.3) ein Kreisring mit dem äußeren Radius v_j und der Dicke dv , Abb. E.1.

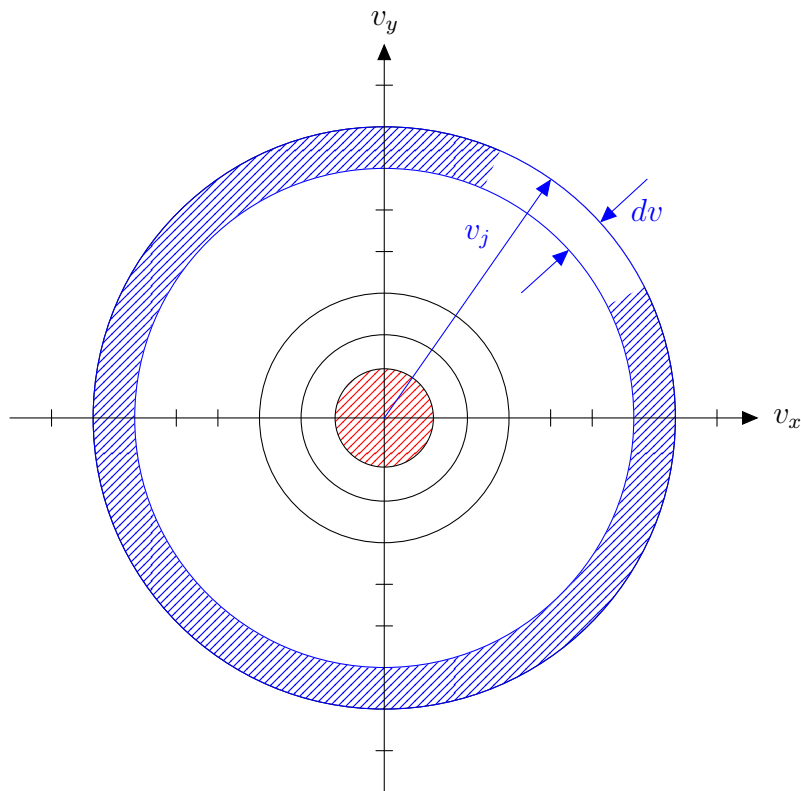


Abbildung E.1. Diskretisierung der Geschwindigkeit in 2 Dimensionen. Der innerste, rot schraffierte Bereich bildet die Klasse $j = 1$.

Die Proportionalität zwischen dem Volumen der Kugelschale und der Anzahl der

Zustände war durch Gl. (4.32) gegeben. An ihre Stelle tritt nun die Proportionalität zwischen der Fläche des Kreisringes (schraffierter Bereich in Abb. E.1 und der Anzahl der Zustände:

$$dZ_j \propto 2\pi v_j dv \quad (\text{E.1})$$

$$dZ_j = c \cdot 2\pi v_j dv \quad (\text{E.2})$$

$$dZ = c \cdot 2\pi v dv \quad (\text{E.3})$$

Die Umrechnung in Energieklassen erfolgt durch Einsetzen von

$$e = \frac{mv^2}{2} \quad (\text{E.4})$$

$$dv = \frac{de}{\sqrt{2em}} \quad (\text{E.5})$$

und liefert nun in Analogie zu Gl. (4.36):

$$dZ = c \cdot \frac{2\pi}{m} de, \quad (\text{E.6})$$

und in diskretisierter Schreibweise tritt an Stelle von Gl. (4.37):

$$dZ_i = c \cdot \frac{2\pi}{m} de \quad (\text{E.7})$$

Da auf der rechten Seite nur mehr konstante, von der Energieklasse unabhängige Größen stehen, reduziert sich der Entartungsfaktor selbst zu einer Konstanten. Anstelle von Gl. (4.39) lautet der Entartungsfaktor für den 2-dimensionalen Fall:

$$\boxed{g_i = const} \quad (\text{E.8})$$

Entartung im 1-dimensionalen Fall In drei Dimensionen waren alle Zustände auf der Kugeloberfläche, und in zwei Dimensionen alle Zustände auf dem Kreisumfang mit dem Radius v_j gleich wahrscheinlich, vergleiche dazu die Abbildungen 4.3 und E.1. In einer Dimension sind es genau zwei Zustände, welche bei gegebener Geschwindigkeit v_j (und angenommener Isotropie) gleich wahrscheinlich sind, und sie unterscheiden sich nur durch ihr Vorzeichen: $+v_x$ und $-v_x$, Abb. E.2.

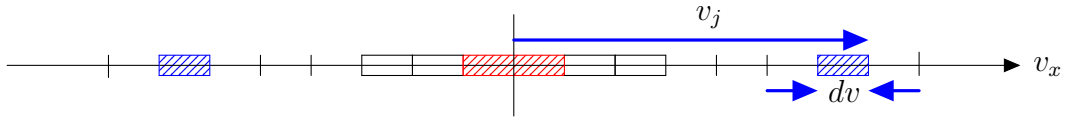


Abbildung E.2. Diskretisierung der Geschwindigkeit in einer Dimension. Der innerste, rot schraffierte Bereich bildet die Klasse $j = 1$. Die Energieklassen lassen sich, außer für $j = 1$, nicht mehr wie im drei- bzw. zweidimensionalen Fall als zusammenhängende Bereiche darstellen.

Dementsprechend lauten nun die Proportionalitäten:

$$dZ_j \propto 2dv \quad (\text{E.9})$$

$$dZ_j = c \cdot 2dv \quad (\text{E.10})$$

$$dZ = c \cdot 2dv \quad (\text{E.11})$$

Die Umrechnung in Energieklassen erfolgt durch Einsetzen von

$$e = \frac{mv^2}{2} \quad (\text{E.12})$$

$$dv = \frac{de}{\sqrt{2em}} \quad (\text{E.13})$$

und ergibt analog zu den Gleichungen (4.36) und (4.37) im 3-dimensionalen Fall bzw. den Gleichungen (E.6) und (E.7) im 2-dimensionalen Fall:

$$dZ = c \cdot \sqrt{\frac{2}{m}} \frac{de}{\sqrt{e}}, \quad (\text{E.14})$$

$$dZ_i = c \cdot \sqrt{\frac{2}{m}} \frac{de}{\sqrt{e_i}} \quad (\text{E.15})$$

Das entspricht wie im 3-dimensionalen Fall wieder einer energieabhängigen Entartung, welche nun aber mit der Energie abnimmt:

$$g_i = c \cdot \frac{1}{\sqrt{e_i}} \quad (\text{E.16})$$

F. Polylogarithmus

Der Polylogarithmus ist definiert als die unendliche Reihensumme

$$Li(z, q) = \sum_{i=1}^{\infty} i^{-z} q^i \quad (\text{F.1})$$

Für $z = 1$ erhält man die Reihendarstellung des gewöhnlichen Logarithmus:

$$Li(1, q) = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{q^i}{i} = -\ln(1 - q) \quad (\text{F.2})$$

Für natürliche $z \geq 0$ kann eine Rekursionsformel angegeben werden:

$$Li(0, q) = \frac{q}{1 - q} \quad (\text{F.3})$$

$$Li(n + 1, q) = \int_0^q \frac{Li(n, t)}{t} dt \quad (\text{F.4})$$

Ganzzahlige $z < 0$ liefern rationale Funktionen:

$$Li(-1, q) = \frac{q}{(1 - q)^2} \quad (\text{F.5})$$

$$Li(-2, q) = \frac{q + q^2}{(1 - q)^3} \quad (\text{F.6})$$

$$Li(-3, q) = \frac{q + 4q^2 + q^3}{(1 - q)^4} \quad (\text{F.7})$$

Die Ableitung nach dem Argument q ist:

$$\frac{\partial Li(-z, q)}{\partial q} = \frac{1}{q} Li(-z - 1, q) \quad (\text{F.8})$$

Einige Grenzwerte von Funktionen, welche den Polylogarithmus enthalten sind durch rationale Zahlen darstellbar:

$$\lim_{q \rightarrow 1} (\ln q)^2 \frac{Li(-\frac{5}{2}, q)}{Li(-\frac{1}{2}, q)} = \frac{15}{4} \quad (\text{F.9a})$$

$$\lim_{q \rightarrow 1} (\ln q)^2 \frac{Li(-\frac{6}{2}, q)}{Li(-\frac{2}{2}, q)} = \frac{24}{4} \quad (\text{F.9b})$$

$$\lim_{q \rightarrow 1} (\ln q)^2 \frac{Li(-\frac{7}{2}, q)}{Li(-\frac{3}{2}, q)} = \frac{35}{4} \quad (\text{F.9c})$$

⋮

$$\lim_{q \rightarrow 1} (\ln q)^2 \frac{Li(-\frac{n}{2}, q)}{Li(-\frac{n-4}{2}, q)} = \frac{n(n-2)}{4} \quad (\text{F.9d})$$

Ebenfalls:

$$\lim_{q \rightarrow 1} (\ln q)^2 \left(\frac{Li(-\frac{3}{2}, q)}{Li(-\frac{1}{2}, q)} \right)^2 = \frac{9}{4} \quad (\text{F.10a})$$

$$\lim_{q \rightarrow 1} (\ln q)^2 \left(\frac{Li(-\frac{4}{2}, q)}{Li(-\frac{2}{2}, q)} \right)^2 = \frac{16}{4} \quad (\text{F.10b})$$

$$\lim_{q \rightarrow 1} (\ln q)^2 \left(\frac{Li(-\frac{5}{2}, q)}{Li(-\frac{3}{2}, q)} \right)^2 = \frac{25}{4} \quad (\text{F.10c})$$

⋮

$$\lim_{q \rightarrow 1} (\ln q)^2 \left(\frac{Li(-\frac{n}{2}, q)}{Li(-\frac{n-2}{2}, q)} \right)^2 = \frac{n^2}{4} \quad (\text{F.10d})$$

G. Einige Integrale

Die folgenden Integrale sind entnommen aus [Bartsch \(2004\)](#). Die Konstante a wird immer größer 0 angenommen:

$$a > 0$$

$$\int_0^{\infty} e^{-a x} \sqrt{x} dx = \frac{1}{2a} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (\text{G.1a})$$

$$\int_0^{\infty} e^{-a x} dx = \frac{1}{a} \quad (\text{G.1b})$$

$$\int_0^{\infty} \frac{e^{-a x}}{\sqrt{x}} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (\text{G.1c})$$

Durch die Substitution

$$q = e^{-a} \quad (\text{G.2})$$

beziehungsweise

$$a = -\ln q, \quad 0 < q < 1 \quad (\text{G.3})$$

wird daraus:

$$\int_0^{\infty} q^x \sqrt{x} dx = \frac{1}{2(-\ln q)} \sqrt{\frac{\pi}{-\ln q}} \quad (\text{G.4a})$$

$$\int_0^{\infty} q^x dx = \frac{1}{-\ln q} \quad (\text{G.4b})$$

$$\int_0^{\infty} \frac{q^x}{\sqrt{x}} dx = \sqrt{\frac{\pi}{-\ln q}} \quad (\text{G.4c})$$

H. 1D- und 2D-Maxwell-Boltzmann-Verteilung

Die Herleitung der Maxwell-Boltzmann-Verteilung der Energien in ein und zwei Dimensionen verläuft analog zur Herleitung in drei Dimensionen in Abschnitt 4.5.4. Ausgangspunkt ist Gl. (4.122)

$$f(i) di = \frac{g(i) q^i di}{\int_0^\infty g(k) q^k dk}, \quad (4.122)$$

in welcher der entsprechende Entartungsfaktor für ein bzw. zwei Dimensionen einzusetzen ist.

Eindimensionale Verteilung Der Entartungsfaktor für eine Dimension wurde in Appendix E, Gl. (E.16) hergeleitet und lautet:

$$g_i = c \cdot \frac{1}{\sqrt{i}} \quad (E.16)$$

Eingesetzt in Gleichung (4.122) ergibt:

$$f(i) di = \frac{\frac{q^i}{\sqrt{i}} di}{\int_0^\infty \frac{q^k}{\sqrt{k}} dk} \quad (H.1)$$

Die Auswertung des bestimmten Integrals im Nenner ist (siehe Appendix G):

$$\int_0^\infty \frac{q^k}{\sqrt{k}} dk = \sqrt{\frac{\pi}{-\ln q}} \quad (H.2)$$

Gl. (H.1) lautet nun:

$$f(i) di = \sqrt{\frac{-\ln q}{\pi}} \frac{q^i}{\sqrt{i}} di \quad (\text{H.3})$$

Mit Gleichungen (4.126a) und (4.126b)

$$i = \frac{E}{de} \quad (\text{4.126a})$$

$$di = \frac{1}{de} dE \quad (\text{4.126b})$$

wird daraus:

$$f(E) dE = \sqrt{\frac{-\ln q}{\pi}} \frac{q^{\frac{E}{de}}}{\sqrt{\frac{E}{de}}} \frac{1}{de} dE \quad (\text{H.5})$$

Einsetzen von Gl. (4.115)

$$q = e^{-\frac{de}{k_B T}} \quad (\text{4.115})$$

bzw.

$$\ln q = -\frac{de}{k_B T} \quad (\text{H.6})$$

in Gl. (H.5) ergibt:

$$f(E) dE = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{de}{k_B T}} e^{-\frac{E}{k_B T}} \frac{1}{\sqrt{E} de} dE \quad (\text{H.7})$$

Vereinfachen liefert die Maxwell-Boltzmann-Verteilung der kinetischen Energien in einer Dimension:

$$\boxed{1\text{D: } f(E) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{k_B T} \right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{E}} e^{-\frac{E}{k_B T}}} \quad (\text{H.8})$$

Zweidimensionale Verteilung Der Entartungsfaktor für zwei Dimensionen wurde in Appendix E, Gl. (E.8) hergeleitet und lautet:

$$g_i = \text{const} \quad (\text{E.8})$$

Eingesetzt in Gleichung (4.122) ergibt:

$$f(i) di = \frac{q^i di}{\int_0^\infty q^k dk} \quad (\text{H.9})$$

Die Auswertung des bestimmten Integrals im Nenner ist (siehe Appendix G):

$$\int_0^\infty \frac{q^k}{\sqrt{k}} dk = \frac{1}{-\ln q} \quad (\text{H.10})$$

Gl. (H.9) lautet nun:

$$f(i) di = (-\ln q) q^i di \quad (\text{H.11})$$

Mit Gleichungen (4.126a) und (4.126b)

$$i = \frac{E}{de} \quad (\text{4.126a})$$

$$di = \frac{1}{de} dE \quad (\text{4.126b})$$

wird daraus:

$$f(E) dE = (-\ln q) q^{\frac{E}{de}} \frac{1}{de} dE \quad (\text{H.13})$$

Einsetzen von Gl. (4.115)

$$q = e^{-\frac{de}{k_B T}} \quad (\text{4.115})$$

bzw.

$$\ln q = -\frac{de}{k_B T} \quad (\text{H.14})$$

in Gl. (H.13) ergibt:

$$f(E) dE = \frac{de}{k_B T} e^{-\frac{E}{k_B T}} \frac{1}{de} dE \quad (\text{H.15})$$

Vereinfachen liefert die Maxwell-Boltzmann-Verteilung der kinetischen Energien in zwei Dimensionen:

$$\boxed{2\text{D: } f(E) = \frac{1}{k_B T} e^{-\frac{E}{k_B T}}} \quad (\text{H.16})$$

Abbildungsverzeichnis

2.1. Schema von statistischen Systemen: Würfelbild und Teilchenbild	8
3.1. Drei Systeme: Ein System bestehend aus einem isolierten Teilchen, ein Drei-Teilchen-System und ein System bestehend aus 1 mol Teilchen.	24
3.2. Isolierte Einzelsysteme (linke Seite) und Einzelsysteme im Verbund. Die Wahrscheinlichkeitsverteilungen der isolierten Systeme sind die $\overline{p_E}$, und die entsprechenden Entropien sind H_E . Im Verbund haben die Einzelsys- teme aufgrund ihrer Wechslewirkungen untereinander die Wahrschein- lichkeitsverteilungen $\overline{p_V}$ und die Entropien H_V . Die Wahrscheinlichkeits- verteilung des Gesamtsystems ist \overline{q} , und H ist seine Shannon-Entropie.	25
3.3. Unterschiedliche Betrachtungsweise des Shannon-Formalismus 3.3a und der statistischen Physik 3.3b	45
4.1. Geschwindigkeitsvektor im kartesischen (4.1a) und sphärischen (4.1b) Koordinatensystem. Jeder Raumpunkt entspricht einem möglichen Ge- schwindigkeitszustand des Teilchens.	51
4.2. Diskretisierung der kinetischen Energie	54
4.3. Diskretisierung des Geschwindigkeitsbetrages: 2-dimensionaler Schnitt in der x-y-Ebene, das 'X' im Zentrum symbolisiert die aus der x-y-Ebene hervortretende z-Achse. Der innerste, rot schraffierte Bereich bildet die Klasse $j = 1$	55
4.4. Volumszellen als Diskretisierung der Ortszustände	60
4.5. $\frac{U_{\text{kin}}/de}{N}$ als Funktion der Variablen q	74
4.6. Vergleich der diskreten Verteilung der relativen Besetzungszahlen X_i , Abb. 4.6a mit der kontinuierlichen Maxwell-Boltzmann-Verteilung, Abb. 4.6b.	81

4.7. Kombinierte Darstellung der diskreten (Kreuzsymbole) und der kontinuierlichen (durchgezogene Linien) Maxwell-Boltzmann-Verteilung für $T_1 = 300$ K, $T_2 = 1000$ K und $de = 0.005$ eV.	82
4.8. Ein-, zwei- und dreidimensionale Maxwell-Boltzmann-Verteilung der Energie für $T = 300$ K.	82
E.1. Diskretisierung der Geschwindigkeit in 2 Dimensionen. Der innerste, rot schraffierte Bereich bildet die Klasse $j = 1$	126
E.2. Diskretisierung der Geschwindigkeit in einer Dimension. Der innerste, rot schraffierte Bereich bildet die Klasse $j = 1$. Die Energieklassen lassen sich, außer für $j = 1$, nicht mehr wie im drei- bzw. zweidimensionalen Fall als zusammenhängende Bereiche darstellen.	128

Tabellenverzeichnis

3.1. Ergebnisse der Extremalisierung für Einzelsysteme und zusammengesetzte Systeme	38
3.2. Einzelsystem und zusammengesetztes System mit Nebenbedingung. Wenn zwischen den Nebenbedingungen die Beziehung $\langle g \rangle = N \langle f \rangle$ besteht, dann folgt daraus die Homogenität der Shannon-Entropie: $H_G = N \cdot H_E$.	40
3.3. Vergleich Shannon-Entropie H und thermodynamische Wahrscheinlichkeit W	44

Literaturverzeichnis

- Bartsch, H.-J. *Taschenbuch mathematischer Formeln*. Fachbuchverlag Leipzig, 2004.
- Ben-Naim, A. *Entropy demystified*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2008a.
- Ben-Naim, A. *A Farewell to Entropy: Statistical Thermodynamics Based in Information*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2008b.
- Deiters, U. K. Guidelines for publication of equations of state. *Fluid Phase Equilibria*, **161**, no. 1, 205–219, 1999.
- Fließbach, T. *Mechanik*. Spectrum Akademischer Verlag, 2003.
- Guiasu, S. und Shenitzer, A. The Principle of Maximum Entropy. *The Mathematical Intelligencer*, **7**, no. 1, 42–48, 1985.
- Huemer, H. Neue Wege zur Modellierung von Zustandsgleichungen. Vortrag an der TU Stuttgart, 1996.
- Huemer, H. Ableitung von Zustandsgleichungen durch Modellierung der Fundamentalgleichung. Vortrag am TTTK der TU Berlin in Heiligenblut, Österreich, 2005a.
- Huemer, H. Equations of State by Modelling the Thermodynamic Fundamental Equation. Vortrag bei der Thermodynamics 2005 in Sesimbra, Portugal, 2005b.
- Jaynes, E. T. Information Theory and Statistical Mechanics. *Physical Review*, **106**, no. 4, 620–630, 1957a.
- Jaynes, E. T. Information Theory and Statistical Mechanics. II. *Physical Review*, **108**, no. 2, 171–189, 1957b.
- Kapur, J. N. *Maximum Entropy Models in Science and Engineering*. Academic Press, Inc., 1989.

Kapur, J. N. *Entropy Optimization Principles with Applications*. Academic Press, Inc., 1992.

Karner, T. A. *Ableitung und Überprüfung von Zustandsgleichungen aus der Thermodynamischen Modellierung von Fundamentalgleichungen*. Dissertation, Technische Universität Graz, 2008.

Kneubühl, F. K. *Repetitorium der Physik*. Teubner Studienbücher, 1994.

Landau, L. D. und Lifschitz, E. M. *Lehrbuch der Theoretischen Physik, Band 5*. Akademie-Verlag, Berlin, 1978.

Shannon, C. E. A Mathematical Theory of Communication. *The Bell System Technical Journal*, **27**, 379–423, 623–656, 1948.

Tolman, R. C. *Principles of Statistical Mechanics*. Oxford, 1938.

Universität-Würzburg. <http://www.physik.uni-wuerzburg.de/video/thermodynamik/k/sk09.html>. Download vom 20.3.2013, 2013.

Wallek, T. *Thermodynamische Modellierung von Zustandsgleichungen*. Dissertation, Technische Universität Graz, 2001.

Wallek, T. Diskrete Modellierung kondensierter Phasen. Vortrag am 39. Tieftemperatur-Thermodynamik-Kolloquium in Heiligenblut, Österreich, 2013.