

Die Ableitung des Boltzmannschen Entropiegesetzes mittels der Vorstellung der Materiewellen

Von

Arthur Haas

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Juni 1929)

Das Boltzmannsche Entropiegesetz identifiziert bekanntlich die thermodynamische Entropie, bis auf einen univereellen Proportionalitätsfaktor, mit dem natürlichen Logarithmus der statistischen Wahrscheinlichkeit, wobei unter letzterer die Zahl der Komplexionen zu verstehen ist, durch die ein gegebener Zustand vom molekularstatistischen Standpunkt aus realisierbar erscheint. Der univereelle Proportionalitätsfaktor, die sog. Boltzmannsche Konstante k , ist hiebei gleich dem Quotienten aus der Gaskonstante (R) und der Loschmidtschen Zahl (L). Das Boltzmannsche Entropiegesetz findet somit seinen Ausdruck in der Form

$$S = k \ln W, \quad (1)$$

wobei

$$k = \frac{R}{L} = 1.372 \cdot 10^{-16} \text{ erg. grad}^{-1} \quad (2)$$

ist.

Die Aufgabe dieser Untersuchung soll eine möglichst einfache Ableitung des Entropiegesetzes unter Benutzung der Vorstellung der Materiewellen sein, also unter Verwertung des Prinzips, wonach jedem bewegten Materieteilchen eine Wellenzahl z zuzuordnen ist, die dem durch das elementare Wirkungsquantum dividierten Impuls gleich ist, also

$$z = \frac{p}{h}. \quad (3)$$

Von thermodynamischen Gesetzen wird im folgenden nur der Satz gebraucht, daß die durch die Gleichung

$$F = E - TS \quad (4)$$

definierte freie Energie (E die Energie und T die Temperatur) bei isothermen Zustandsänderungen um die verrichtete Arbeit abnimmt; also

$$-dF = dA. \quad (5)$$

Ferner wird das bekannte Gesetz der idealen Gase benötigt, wonach

$$pV = nRT \quad (6)$$

ist; dabei bedeuten p den Druck, V das Volumen und n die Molzahl (Masse dividiert durch das Molekulargewicht).

§ 1. Hilfsformeln aus der Gibbsschen Theorie der kanonischen Energieverteilung.

Die Ableitung möge von den wohlbekanntenen Formeln der statistischen Physik und insbesondere von der Gibbsschen Theorie der kanonischen Energieverteilung ausgehen. Ist N die Teilchenzahl und ist

$$N_i = Nw_i \quad (7)$$

die Zahl der Teilchen, die sich in einem durch den Index i charakterisierten Zustand befinden, so ist bekanntlich

$$\ln W = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_i! \dots} \quad (8)$$

Hieraus folgt durch eine einfache Zwischenrechnung und unter Benutzung der für große Werte von x gültigen Näherungsformel

$$\ln (x!) = x \ln x - x \quad (9)$$

sowie unter Benutzung der Beziehung

$$\sum w_i = 1 \quad (10)$$

die Formel

$$\ln W = -N \sum w_i \ln w_i. \quad (11)$$

Unter w_i sei nun der Bruchteil der Teilchen verstanden, deren Energie in einem bestimmten Intervall liegt, das durch irgendeine Abstufung der Energie entsteht; ε_i sei der betreffende Energiewert. Für die Gesamtenergie gilt dann die Beziehung

$$E = N \sum \varepsilon_i w_i. \quad (12)$$

Es werde dann eine Verteilung betrachtet, für die der Logarithmus der Wahrscheinlichkeit ein Extremum für solche Variationen darstellt, bei denen die Teilchenzahl (N) und die Gesamtenergie ungeändert bleiben. Für eine solche als kanonisch bezeichnete Verteilung ergibt dann eine bekannte einfache Rechnung¹ die Gibbssche Verteilungsformel:

$$w_i = e^{\frac{\psi - \varepsilon_i}{\theta}} \quad (13)$$

¹ Vgl. z. B. A. Haas, Einführung in die theoretische Physik, 3. und 4. Auflage, Berlin 1924, Bd. II, § 132.

Die Größe Θ , der sog. Verteilungsmodul, ist dabei durch die Beziehung bestimmt, daß (wie aus den Gleichungen 12 und 13 folgt) der Mittelwert der Energie eines Teilchens ($\bar{\varepsilon}$) der Beziehung genügt:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{E}{N} = \frac{\sum \varepsilon_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{\Theta}}}{\sum e^{-\frac{\varepsilon_i}{\Theta}}} \quad (14)$$

Die Größe ψ ist hingegen dadurch bestimmt, daß gemäß Gleichung (10) und (13)

$$e^{-\frac{\psi}{\Theta}} = \sum e^{-\frac{\varepsilon_i}{\Theta}} \quad (15)$$

ist oder, wenn wir das Produkt aus ψ und der Teilchenzahl mit Ψ bezeichnen,

$$\Psi = N\psi = -N\Theta \ln \sum e^{-\frac{\varepsilon_i}{\Theta}} \quad (16)$$

Aus Gleichung (11) und (13) folgt für den Logarithmus der Wahrscheinlichkeit die Beziehung

$$\ln W = -\frac{\Psi}{\Theta} \sum e^{-\frac{\varepsilon_i}{\Theta}} + \frac{N}{\Theta} \sum \varepsilon_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{\Theta}} \quad (17)$$

oder auf Grund der Gleichungen (10), (13), (14) und (16)

$$\ln W = \frac{E - \Psi}{\Theta} \quad (18)$$

§ 2. Die thermodynamische Deutung des Verteilungsmoduls.

In dem speziellen nun zu behandelnden Falle, daß die verteilte Energie rein kinetisch ist, also in dem Falle eines idealen einatomigen Gases, wird

$$\varepsilon_i = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \quad (19)$$

wobei p_x, p_y, p_z die drei Impulskomponenten des Teilchens und m seine Masse sind. Die Impulswerte muß man sich hiebei nach Intervallen abgestuft denken, und es sei

$$\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z = \Delta \tau \quad (20)$$

Da die drei Impulskomponenten untereinander unabhängig sind, so wird

$$\sum e^{-\frac{\varepsilon_i}{\Theta}} = \frac{1}{\Delta \tau} P^3 \quad (21)$$

wenn wir zur Abkürzung setzen

$$P = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2m\Theta}} dp_x \quad (22)$$

Nach einer bekannten Formel ist aber für eine ganz beliebige Variable ξ

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} d\xi = \sqrt{\pi}, \quad (23)$$

und somit wird

$$\Sigma e^{-\frac{\varepsilon_i}{\Theta}} = \frac{1}{\Delta\tau} (2\pi m \Theta)^{3/2}. \quad (24)$$

Indem man diese Gleichung nach Θ differentiirt, erhält man leicht unter Berücksichtigung der Gleichung (14)

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} \Theta. \quad (25)$$

Andererseits folgt aus den Gleichungen (16) und (24)

$$\Psi = -N\Theta \ln \frac{(2\pi m \Theta)^{3/2}}{\Delta\tau}. \quad (26)$$

Nach dem bekannten Clausiusschen Satz vom Virial muß das Virial des betrachteten Systems seiner lebendigen Kraft gleich sein; letztere ist nach Gleichung (25) wegen des Fehlens einer potentiellen Energie

$$E_{\text{kin}} = \frac{3}{2} N\Theta; \quad (27)$$

andererseits folgt aus bekannten Überlegungen für das Virial (U):

$$U = \frac{3}{2} p V. \quad (28)$$

Ein Vergleich der letzten zwei Formeln ergibt die Beziehung

$$p V = N\Theta \quad (29)$$

oder nach Gleichung (6)

$$N\Theta = n R T. \quad (30)$$

Hieraus folgt nach Gleichung (2) die universelle Proportionalität zwischen dem Verteilungsmodul und der Temperatur:

$$\Theta = k T. \quad (31)$$

§ 3. Die thermodynamische Deutung der Ψ -Funktion.

Indem wir ein in einen Behälter eingeschlossenes Gas betrachten, wollen wir auf die Materiewellen der Gasmolekeln eine ältere, im wesentlichen von Rayleigh und Jeans stammende Überlegung anwenden. Wir gehen von der bekannten Tatsache aus, daß längs einer gespannten Saite von der Länge l

stehende Schwingungen nur für solche Wellenlängen (λ) möglich sind, die für ganzzahlige Werte der Unterteilungszahl n der Gleichung

$$l = n \frac{\lambda}{2} \quad (32)$$

genügen. Bei einem Würfel, den wir ins Auge fassen wollen, treten an die Stelle der Knotenpunkte den Würfebenen parallele Knotenebenen.

Wir denken uns nun ein Koordinatensystem konstruiert, dessen Ursprung mit einer Würfecke und dessen Achsen mit drei Würfelkanten zusammenfallen mögen. Es seien n_1, n_2, n_3 die Unterteilungszahlen in der x -, y -, z -Richtung. Eine zu der x -Achse parallele Gerade werde in den Punkten A, B, C (Fig. 1)

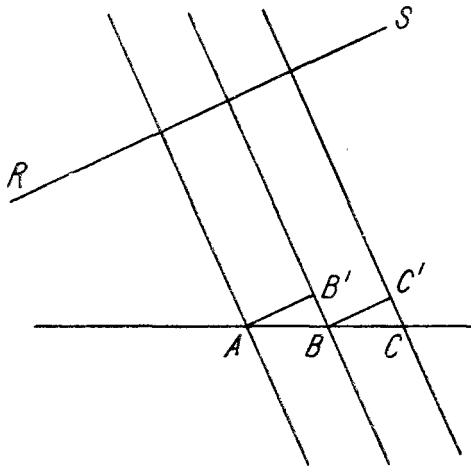


Fig. 1.

durch drei benachbarte Knotenebenen geschnitten, die der y - z -Ebene parallel sind. Ist a die Länge der Würfelkante, so sind die Abstände der Knotenebenen gleich a/n_1 . Es sei nun RS ein beliebiger Strahl, der mit den drei Koordinatenachsen die Winkel α, β, γ einschlieÙe. Wir legen durch die Punkte A, B, C Wellenebenen, die auf dem Strahl senkrecht stehen. Es ist dann AB' gleich $\lambda/2$, anderseits gleich $(a/n_1) \cdot \cos \alpha$. Wir finden also

$$\frac{2a}{\lambda} \cos \alpha = n_1; \quad (33)$$

bilden wir die beiden analogen Gleichungen, quadrieren und addieren wir, so finden wir somit

$$\frac{2a}{\lambda} = \sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2}. \quad (34)$$

Infolgedessen können die Gleichungen (33) und die beiden analogen auch in der Form geschrieben werden:

$$\cos \alpha = \frac{n_1}{\sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2}}. \quad (35)$$

Nur solche Schwingungen erscheinen also möglich, die den Gleichungen (34) und (35) für ganzzahlige Werte von n_1, n_2, n_3 genügen.

Nun denken wir uns in dem von den positiven Halbachsen des Koordinatensystems gebildeten Raumoktanten ein räumliches Punktgitter mit der Längeneinheit als Gitterkonstante konstruiert. Alle Gitterpunkte haben dann ganzzahlige Koordinaten, und nach Gleichung (34) und (35) stellt somit jeder Gitterpunkt je eine Eigenschwingung dar. Von dem Koordinatenursprung hat der betreffende Gitterpunkt nach Gleichung (34) den Abstand

$$r = 2 a z, \quad (36)$$

wenn mit z die reziproke Wellenlänge, also die Wellenzahl, bezeichnet wird.

Die Zahl der Eigenschwingungen, die in dem Wellenzahlintervall von z bis $z + \Delta z$ liegen — diese Zahl möge ΔZ genannt werden —, ist der Zahl der Gitterpunkte gleich, die in dem Raum zwischen zwei Kugelflächen von den Radien

$$r_1 = 2 a z, \quad r_2 = 2 a (z + \Delta z)$$

enthalten sind. Da durchschnittlich je ein Gitterpunkt auf die Volumeinheit kommt, finden wir somit, wenn V das Volumen des Würfels ist,

$$\Delta Z = 4 \pi V z^2 \Delta z. \quad (37)$$

Aus der Fundamentalgleichung der Theorie der Materiewellen (Gleichung 3) ersehen wir somit, daß die Zahl der möglichen Impulswerte in dem Intervall von p bis $p + \Delta p$ durch die Formel gegeben ist:

$$\Delta Z = \frac{4 \pi V}{h^3} p^2 \Delta p. \quad (38)$$

Ordnen wir also dem betrachteten Gase einen Impulsraum derart zu, daß in diesem jede Molekel durch einen Impulspunkt mit den Koordinaten p_x, p_y, p_z repräsentiert ist, so enthält eine Kugelschale, die von zwei konzentrischen Kugelflächen mit den Radien p und $p + \Delta p$ begrenzt wird, ΔZ -Impulspunkte. Das Volumen dieser Kugelschale ist aber $4 \pi p^2 \Delta p$, und wenn wir durch diese Größe die Zahl ΔZ [der Gleichung (38)] dividieren, so erhalten wir somit die Zahl (s) der Impulspunkte pro Volumeinheit der Schale oder, wie aus Gleichung (38) folgt,

$$s = \frac{V}{h^3}. \quad (39)$$

Umgekehrt können wir uns daher den Impulsraum in Zellen von der Größe

$$\sigma = \frac{h^3}{V} \quad (40)$$

derart geteilt denken, daß innerhalb einer Zelle eine Unterscheidung verschiedener Impulswerte keinen Sinn mehr hat. Indem wir in Gleichung (26) für $\Delta\tau$ den Wert von σ einsetzen, finden wir

$$\Psi = -N\theta \ln(2\pi m\theta)^{3/2} + N\theta \ln(h^3) - N\theta \ln V. \quad (41)$$

Wir ersehen aus dieser Gleichung, daß für ein gegebenes System von Teilchen die Größe Ψ durch den Verteilungsmodul und das Volumen vollkommen bestimmt ist. Wir können somit setzen

$$d\Psi = \frac{\partial\Psi}{\partial\theta} d\theta + \frac{\partial\Psi}{\partial V} dV. \quad (42)$$

Aus Gleichung (41) folgt hiebei

$$\frac{\partial\theta}{\partial V} = -\frac{N\theta}{V}, \quad (43)$$

oder im Falle eines idealen Gases [nach Gleichung (29)]

$$\frac{\partial\Psi}{\partial V} = -p. \quad (44)$$

Da $p dV$ die verrichtete Arbeit darstellt, so können wir somit, wenn wir den Verteilungsmodul [gemäß Gleichung (31)] durch das Produkt kT ersetzen, schreiben

$$d\Psi = \frac{\partial\Psi}{\partial T} dT - dA. \quad (45)$$

In dem speziellen Fall einer isothermen Zustandsänderung ($dT = 0$) wird also

$$-d\Psi = dA. \quad (46)$$

Die Größe Ψ besitzt also genau die Eigentümlichkeit, die für die freie Energie charakteristisch ist. Wir dürfen daher wohl die beiden Größen identifizieren und

$$\Psi = F \quad (47)$$

setzen.

§ 4. Die thermodynamische Deutung des Wahrscheinlichkeitslogarithmus.

Ersetzen wir nunmehr in der Gleichung (18) den Verteilungsmodul durch kT und die statische Größe Ψ durch die freie Energie F , so nimmt die Gleichung (18) die Form an:

$$k \ln W = \frac{E - F}{T}. \quad (48)$$

Andererseits hängt nach der thermodynamischen Gleichung (4) die Entropie mit der Energie und der freien Energie durch die Beziehung zusammen

$$S = \frac{E - F}{T}. \quad (49)$$

Ein Vergleich der letzten zwei Gleichungen ergibt das Boltzmannsche Entropiegesetz:

$$S = k \ln W.$$

Die bisherigen Betrachtungen betrafen den speziellen Fall eines idealen einatomigen Gases. Es möge darum im folgenden noch kurz die Beweisführung für den Fall eines quantenhaft schwingenden Teilchensystems skizziert werden. Ist die Teilchenenergie ein ganzzahliges Vielfaches eines Energieelements $h\nu$ (h das elementare Wirkungsquantum), so wird

$$\sum e^{-\frac{\varepsilon_i}{\Theta}} = \sum e^{-\frac{nh\nu}{\Theta}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{\Theta}}} \quad (50)$$

Indem wir diese Gleichung nach Θ differenzieren und die Gleichung (14) beachten, finden wir

$$\bar{\varepsilon} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{\Theta}} - 1} \quad (51)$$

oder, wenn Θ genügend groß ist und bei Beachtung der Dreizahl der Freiheitsgrade, näherungsweise

$$E = 3N\Theta. \quad (52)$$

Ein Vergleich mit dem bekannten thermodynamischen Gesetz von Dulong und Petit, das die Molwärme der dreifachen Gaskonstante gleichsetzt, führt wiederum zu der Beziehung

$$\Theta = kT. \quad (53)$$

Es läßt sich nun durch statistische Überlegungen zeigen², daß in einem quantenhaft schwingenden System die Energiedichte nur von dem Verteilungsmodul abhängt, dessen vierter Potenz sie proportional ist, ferner daß

$$\Psi = -\frac{E}{3} \quad (54)$$

ist. Bezeichnen wir die Energiedichte mit η , so wird also

$$\Psi = -\frac{\eta V}{3}, \quad (55)$$

² Vgl. A. H a a s, Einführung in die theoretische Physik, 3. und 4. Auflage, Berlin 1924, Bd. II, § 139.

und da η nur von der Temperatur abhängt, so wird einerseits

$$d\Psi = \frac{\partial\Psi}{\partial T} dT + \frac{\partial\Psi}{\partial V} dV \quad (56)$$

und andererseits nach Gleichung (55)

$$\left(\frac{\partial\Psi}{\partial V}\right)_T = -\frac{\eta}{3}. \quad (57)$$

Das Virial des betrachteten Systems ergibt sich zu

$$U = \frac{3}{2} p V. \quad (58)$$

Nach dem Virialsatz muß U dem Mittelwert der kinetischen Energie, also $E/2$, gleich sein. Es ist daher

$$\frac{3}{2} p V = \frac{1}{2} \eta V \quad (59)$$

oder

$$\eta = 3p. \quad (60)$$

Somit wird nach Gleichung (57)

$$\left(\frac{\partial\Psi}{\partial V}\right)_T = -p \quad (61)$$

oder nach Gleichung (56) für eine isotherme Zustandsänderung

$$-d\Psi = dA.$$

Damit ist wiederum die Identität der Ψ -Funktion mit der freien Energie und weiterhin gemäß Gleichung (18) das Boltzmannsche Entropiegesetz bewiesen.

Zusammenfassung.

Die Ableitung des Boltzmannschen Entropiegesetzes geht von der Gibbsschen Formel für die kanonische Energieverteilung aus. Aus ihr wird für den Logarithmus der statistischen Wahrscheinlichkeit die Gleichheit mit $(E-\Psi)/\Theta$ deduziert, wenn E die Gesamtenergie und Θ der Verteilungsmodul ist, der sich bei rein kinetischer Energie als der Temperatur universell proportional erweist. Hinsichtlich der Ψ -Funktion wird

unter Benutzung der Vorstellung der Materiewellen nachgewiesen, daß sie bei isothermen Zustandsänderungen um die verrichtete Arbeit abnimmt, wodurch ihre Identifizierung mit der freien Energie gerechtfertigt erscheint. Hiedurch ergibt sich das Boltzmannsche Entropiegesetz, das außer für den Spezialfall eines idealen einatomigen Gases auch für den Sonderfall eines quantenhaft schwingenden Systems (idealer fester Körper) bewiesen wird.
