Über eine anschauliche Ableitung der Entropie aus dem Wahrscheinlichkeitslogarithmus.

Von

A. Dobrowsky.

Technische Hochschule Wien.

Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 12. Jan. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 25. Jan. 1951.)

Es soll der Entropiebegriff aus der Betrachtung eines molekularen Vorganges abgeleitet und seine Entstehung aus dem Wahrscheinlichkeitslogarithmus in anschaulicher Weise gezeigt werden.

Zu diesem Zwecke wird

1. der Diffusionsvorgang nicht durch Differentialgleichungen berechnet, sondern es wird die Wanderung einer bestimmten Molekülzahl statistisch abzählbar verfolgt[1];

2. die Wahrscheinlichkeit der durch die Diffusion bewirkten Molekülverteilung berechnet;

3. die Arbeit berechnet, die gegen den osmotischen Druck geleistet werden muß, um den von selbst abgelaufenen Diffusionsvorgang reversibel in den Anfangszustand zurückzuführen, wobei für die Arbeit $A = - T \cdot k \cdot \ln W$ gefunden wird.

1. Wir betrachten einen beiderseits unendlich langen, formbeständigen (gallertigen) Diffusionsraum von kleinem Querschnitt. Anfangs erfülle die diffundierende Masse einen schmalen Bereich. Die mittlere Verschiebung eines diffundierenden Teilchens in der + oder — x-Richtung soll während der Zeiteinheit t eine x-Einheit betragen.

Wir wollen durch bloße Anwendung der Kombinatorik die möglichen Wege eines diffundierenden Teilchens untersuchen.

[1] Die Grundzüge sind beschrieben in *A. Dobrowsky*, Über die Lösung von Diffusionsproblemen durch die Binomialkoeffizienten des *Pascal*schen Dreiecks, Kolloid-Z. **110**, 34 (1945).

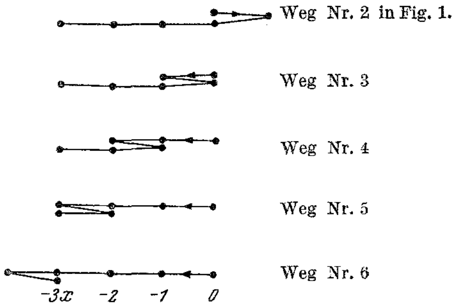

Abb. 1. Mögliche Bewegungen eines Teilchens bei Vorgabe *einer* Verschiebung in der + Richtung und *vier* Verschiebungen in der — Richtung.
Ergebnis: Es gibt 5 Wege (Nr. 2—6 in Fig. 1), die von $x = 0$ nach $x = -3$ führen. In diesem Sinne soll die nachstehende Fig. 1 gelesen werden.

Weg Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
	—	+	—	—	—	—	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—
	—	—	+	—	—	—	+	—	—	—	+	+	+	—	—	—
	—	—	—	+	—	—	—	+	—	—	+	—	—	+	+	—
	—	—	—	—	+	—	—	—	+	—	—	+	—	+	—	+
	—	—	—	—	—	+	—	—	—	+	—	—	+	—	+	+
Die Wege führen nach	$x = -5$			$x = -3$							$x = -1$					

Weg Nr.	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—	+	+	+	+	—	+
	+	+	+	—	—	—	+	+	+	—	+	+	+	—	+	+
	+	—	—	+	+	—	+	+	—	+	+	+	—	+	+	+
	—	+	—	+	—	+	+	—	+	+	+	—	+	+	+	+
	—	—	+	—	+	+	—	+	+	+	—	+	+	+	+	+
Die Wege führen nach					$x = +1$								$x = +3$			$x = +5$

Fig. 1. Schematische Darstellung der Wege eines diffundierenden Teilchens, das 5 Verschiebungen erfährt.

Die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen nach fünf Zeiteinheiten, bzw. Verschiebungen anzutreffen in

$x = -5$	ist	$^1/_{32}$,	denn von	32 Wegen	führt hin	1 Weg,	Nr.	1,
$x = -3$	,,	$^5/_{32}$,	,, ,,	32 ,,	führen ,,	5 Wege,	,,	2 bis 6,
$x = -1$	,,	$^{10}/_{32}$,	,, ,,	32 ,,	,, ,,	10 ,, ;	,,	7 ,, 16,
$x = +1$	,,	$^{10}/_{32}$,	,, ,,	32 ,,	,, ,,	10 ,, ;	,,	17 ,, 26,
$x = +3$	,,	$^5/_{32}$,	,, ,,	32 ,,	,, ,,	5 ,, ;	,,	27 ,, 31,
$x = +5$	,,	$^1/_{32}$,	,, ,,	32 ,,	führt ,,	1 Weg,	,,	32.

Die Zahlen 1, 5, 10, 10, 5, 1 sind aber die Zahlen der fünften Reihe des *Pascal*schen Dreiecks (Fig. 2), das bekanntlich so gebildet wird, daß jede Zahl die Summe der beiden schief darüber stehenden ist. Diese Zahlen sind die Binomialkoeffizienten, in unserem Fall $\binom{5}{0} = 1$, $\binom{5}{1} = 5$, $\binom{5}{2} = 10$, $\binom{5}{3} = 10$, $\binom{5}{4} = 5$, $\binom{5}{5} = 1$.

$$\begin{array}{ccccccccccc} & & & & & 1 & & & & & \\ & & & & 1 & & 1 & & & & \\ & & & 1 & & 2 & & 1 & & & \\ & & 1 & & 3 & & 3 & & 1 & & \\ & 1 & & 4 & & 6 & & 4 & & 1 & \\ 1 & & 5 & & 10 & & 10 & & 5 & & 1 \end{array}$$

Fig. 3. Das *Pascal*sche Dreieck.

Die Summe der Binomialkoeffizienten der t-ten Reihe ist gleich 2^t. Demgemäß erhält man die Konzentration c, wenn man die Binomialkoeffizienten durch 2^t dividiert in unserem Beispiel:

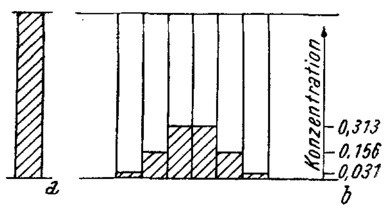

Abb. 2. Die diffundierende Substanz hat sich vom Anfangszustand $t = 0$ (Abb. 2a) bis $t = 5$ in den 6 x-Abschnitten so verteilt, daß die Konzentrationen (Abb. 2b) sind

$$c_0 = \binom{5}{0}\frac{1}{2^5} = 0{,}031, \quad c_1 = \binom{5}{1}\frac{1}{2^5} = 0{,}156 \text{ usw.}$$

Allgemein sind in den einzelnen x-Abschnitten zur Zeit t

$$n_0 = \binom{t}{0}, \quad n_1 = \binom{t}{1}, \quad n_i = \binom{t}{i}. \tag{1}$$

Teilchen vorhanden, wenn bei $t = 0$ insgesamt 2^t ihre Wanderung begonnen haben. Wandern insgesamt n Teilchen, so ist ihre Zahl in den einzelnen Abschnitten

$$n_0 = \binom{t}{0}\frac{n}{2^t}, \quad n_1 = \binom{t}{1}\frac{n}{2^t}, \quad n_i = \binom{t}{i}\frac{n}{2^t}. \tag{2}$$

2. Diffundieren $n = 2^t$ Teilchen, in unserem Beispiel 32, so stellt sich nach $t = 5$ eine Verteilung nach Abb. 3 ein, deren Wahrscheinlichkeit[2] $W = \frac{32!}{1!\,5!\,10!\,10!\,5!\,1!}$ ist.

[2] Die Wahrscheinlichkeit eines Ereignisses wird in der gewöhnlichen Wahrscheinlichkeitsrechnung als der Quotient

$$0 < \frac{\text{Anzahl der günstigen Fälle}}{\text{Anzahl der möglichen Fälle}} < 1$$

definiert. Anders in der Quantenstatistik, wo man die Wahrscheinlichkeit der Anzahl der günstigen Fälle gleichsetzt. Demgemäß ist die Wahrscheinlichkeit aus einem Bridgespiel ein Herz zu ziehen gewöhnlich $^1/_4$, statistisch 13.

Die Wahrscheinlichkeit eines Verteilungszustandes ist gleich der Anzahl der Komplexionen, die zu dieser Verteilung führen, also

$$W = \frac{n!}{n_0!\, n_1! \ldots n_i!} \tag{3}$$

mit der Nebenbedingung

$$\sum_{i=0}^{i} n_i = n \tag{4}$$

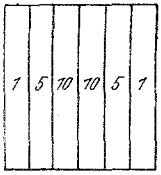

Abb. 3.

Zur Berechnung von W setzen wir nach (2)

$$W = \frac{n!}{\left[\binom{t}{0}\frac{n}{2^t}\right]!\left[\binom{t}{1}\frac{n}{2^t}\right]!\ldots\left[\binom{t}{t}\frac{n}{2^t}\right]!} \tag{5}$$

Für den Logarithmus der Wahrscheinlichkeit erhalten wir nach einigen Umformungen[3]

$$\ln W = n\left[\ln 2^t - \frac{1}{2^t}\sum_{i=0}^{t}\binom{t}{i}\ln\binom{t}{i}\right]. \tag{6}$$

W oder $\ln W$ geben den durch molekulare, verteilende Zerstreuung eingetretenen Unordnungsgrad an, aber nur $\ln W$ ist nach (6) wegen der Proportionalität zu n eine extensive Größe, für die doppelte Teilchenzahl wird $\ln W$ doppelt so groß. Wegen dieser Massenproportionalität wurde seinerzeit $\ln W$ und nicht W mit einem konstanten Faktor als Entropie in die Thermodynamik eingeführt.

$\ln W$ ist ein Maß der Massezerstreuung und demgemäß ist er auch ein Maß der Arbeit, die notwendig ist, um den Diffusionsvorgang wieder rückgängig zu machen. $\ln W$ nimmt mit der Zeit von selbst ständig zu[4].

$\ln W$ ist temperaturabhängig, denn die Geschwindigkeit der diffundierenden Teilchen nimmt mit der Temperatur zu und so wird dann während der gleichen Zeit ein größerer Unordnungsgrad erreicht.

3. Nun möge die Arbeit berechnet werden, die notwendig ist, um den Diffusionsvorgang rückgängig zu machen und den Zustand vor Beginn der Diffusion wieder herzustellen.

Zur Unterbrechnung der Diffusion wird das gallertige Diffusionsfeld zerschnitten (Abb. 3 u. 4). Jeder Teilraum soll in einen Kasten gelegt werden und mit einem semipermeablem Stempel[5] so lange komprimiert werden, bis im eingeengten Raum dieselbe Konzentration herrscht, wie zu Beginn der Diffusion im Abschnitt um $x = 0$ (Abb. 5 u. 2a).

Die gegen den osmotischen Druck zu leistende Arbeit ist im Teilraum i

$$a_i = n_i \cdot RT \cdot \ln \frac{p_e}{p_a}. \tag{7}$$

[3] Siehe Anhang A.

[4] Siehe Anhang B.

[5] Über die Schwierigkeit, eine gallertige Masse semipermeabel zu komprimieren, setzen wir uns im Gedankenexperiment hinweg.

Zu Anfang der Kompression ist der osmotische Druck

$$p_a = p_0 \cdot \frac{n_i}{n} = p_0 \binom{t}{i} \frac{1}{2^t}. \tag{8}$$

Es wird so lange komprimiert, bis der osmotische Druck am Ende auf p_e gestiegen ist.

Für den i-ten Teilraum beträgt die Arbeit

$$a_i = RT \cdot n_i \frac{1}{2^t} \left[\ln \binom{t}{i} - \ln 2^t \right] \tag{9}$$

und für das gesamte Diffusionsfeld

$$\sum a_i = RT \cdot n \left[\ln 2^t - \sum_{i=0}^{t} \binom{t}{i} \ln \binom{t}{i} \right] \tag{10}$$

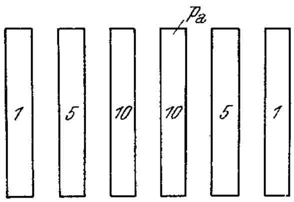

Abb. 4.

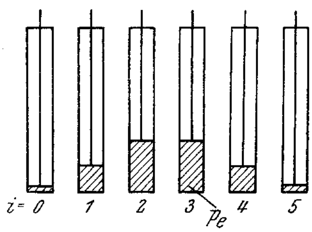

Abb. 5.

Auf 1 Mol bezogen ist die Arbeit nach (6)

$$\begin{aligned} A &= - TRN_L \cdot \left[\ln 2^t - \sum_{i=0}^{t} \binom{t}{i} \ln \binom{t}{i} \right] \\ &= - TR \ln W = - TS \end{aligned} \tag{11}$$

Anhang A. Nach der für große n geltenden Näherungsformel

$$n! = \left(\frac{n}{e} \right)^n \tag{I}$$

ersetzen wir die Fakultäten durch Potenzen und erhalten, da

$$\sum_{i=0}^{t} \binom{t}{i} = 2^t \tag{II}$$

ist

$$W = \frac{\dfrac{\left(\frac{n}{e} \right)^n}{\prod\limits_{i=0}^{i=t} \left[\binom{t}{i} \frac{n}{2^t} \right]^{\left[\binom{t}{i} \frac{n}{2^t} \right]}}}{e^{\frac{n}{2^t} \sum\limits_{0}^{i} \binom{t}{i}}} = \frac{n^n}{\prod\limits_{i=0}^{i=t} \binom{t}{i}^{\left[\binom{t}{i} \frac{n}{2^t} \right]} \prod\limits_{i=0}^{i=t} \left[\frac{n}{2^t} \right]^{\left[\binom{t}{i} \frac{n}{2^t} \right]}} \tag{III}$$

Nun ist wegen (II)

$$\prod_{i=0}^{t}\left[\frac{n}{2^t}\right]^{\left[\binom{t}{i}\frac{n}{2^t}\right]} = \left[\frac{n}{2^t}\right]^{\left[\frac{n}{2^t}\sum_{i=0}^{t}\binom{t}{i}\right]} = \left(\frac{n}{2^t}\right)^n \tag{IV}$$

und daher

$$\ln W = n \ln n - \frac{n}{2^t}\sum_{i=0}^{t}\binom{t}{i}\ln\binom{t}{i} - n\ln\frac{n}{2^t}$$

$$= n\left[\ln 2^t - \frac{1}{2^t}\sum_{i=0}^{t}\binom{t}{i}\ln\binom{t}{i}\right]. - \tag{V}$$

Anhang B. Für große t kann man die Summe in (V) integrieren. Die Verbindungslinie der Binomialkoeffizienten der t-ten Zeile des *Pascal*schen Dreiecks wird durch die Kurve

$$\binom{t}{x} = 2^t\sqrt{\frac{2}{\pi t}}\cdot e^{-\frac{2x^2}{t}} \tag{VI}$$

wiedergegeben[6]. Die Massekonstanz während der Diffusion geht aus

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\sqrt{\frac{2}{\pi t}}\cdot e^{-\frac{x^2}{2t}}\,dx = 2\int_0^{\infty}\ldots = \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)}{\sqrt{\pi}} = 1 \tag{VII}$$

hervor und ist gleichbedeutend mit (II).

Um nun den Ausdruck aus (V)

$$\sum_{i=0}^{t}\binom{t}{i}\ln\binom{t}{i} \tag{VIII}$$

zu berechnen, bilden wir

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\sqrt{\frac{2}{\pi t}}\cdot e^{-\frac{2x^2}{t}}\cdot\ln\left(2^t\sqrt{\frac{2}{\pi t}}\cdot e^{-\frac{2x^2}{t}}\right)dx =$$

$$= 2\alpha(\ln\alpha\beta)\int_0^{\infty}e^{-Kx^2}\,dx - 2\alpha K\int_0^{\infty}x^2\cdot e^{-Kx^2}\,dx \tag{IX}$$

wenn wir die Abkürzungen

$$\alpha = \sqrt{\frac{2}{\pi t}},\ \beta = 2^t,\ K = \frac{t}{2}$$

einführen.

---

[6] Siehe Anm. 1.

Die Integrale lassen sich nach der allgemeinen Formel[7]

$$\int_0^\infty x^y \cdot e^{-K x^2} \cdot dx = \frac{1}{2} K^{-\frac{y+1}{2}} \Gamma\left(\frac{y+1}{2}\right) \tag{X}$$

auf Gammafunktionen zurückführen. Das erste Integral auf der rechten Seite von (IX) wird $\frac{1}{2} K^{-\frac{1}{2}} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right)$ und das zweite $\frac{1}{2} K^{-\frac{3}{2}} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right)$, wobei

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi} \text{ und } \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \text{ ist}^8.$$

Damit wird

$$\ln W = \frac{N_L}{2} \ln \frac{e \pi t}{2} \tag{XI}$$

und

$$\frac{d \ln W}{dt} = \frac{N_L}{2t} \text{ oder } \frac{dS}{dt} = \frac{R}{2t}. \tag{XII}$$

---

[7] *Madelung*, Die mathematischen Hilfsmittel des Physikers, S. 11. Berlin. 1936.

[8] *Jahnke-Emde*, Funktionentafeln, Bd. II, S. 11. Berlin. 1938.