

# Statistische Physik ohne Differentialrechnung

Johannes Barton, Wien 2008

Die Thermodynamik beziehungsweise die statistische Physik stellen unserer Meinung nach die interessantesten und allgemeingültigsten Ergebnisse der theoretischen Physik zur Verfügung. Allerdings ist der mathematische Aufwand enorm, da Begriffe wie “totales Differential”, “integrierender Faktor” oder “mehrdimensionales Integral” in praktisch allen Darstellungen Verwendung finden.

Die Frage, “Können wir die statistische Physik unseren Schülern vorenthalten?”, lässt sich sehr wohl mit “Ja” beantworten. Dagegen verdient die Frage: “Sollen wir die statistische Physik unseren Schülern vorenthalten?”, die Antwort: “Nein”.

Der vorliegende Aufsatz soll zeigen, dass wir relevante Fragestellungen der statistischen Physik auch ohne “Differential- und Integralrechnung” behandeln können. Natürlich hören wir schon den Einwand, dass eine Theorie, welche ohne totales Differential – welches man auch exaktes Differential nennt – auskommt, nicht exakt sein kann. Allerdings wollen wir entgegen, dass die Differentialrechnung zumindest stetige Funktionen voraussetzt, und dies bei Prozessen, welche die Teilchenzahl ändern, sicherlich nicht der Fall ist. Mit anderen Worten: Die Quantenmechanik, aber auch jedes andere Teilchenmodell, setzen diskontinuierliche Prozesse voraus, sodass entsprechende Theorien nicht nur den kontinuierlichen Grenzfall beinhalten sollten. In diesem Sinne sind die nachfolgenden Ausführungen auch für “Professionisten” lesenswert.

Natürlich kommt die vorliegende Darstellung nicht ohne Mathematik aus. Um also den Leser vor mathematischen Überraschungen zu bewahren, werden im folgenden die benötigten mathematischen Zusammenhänge, welche eigentlich aus der Schule bekannt sein sollten, kurz angerissen:

Die Rechenregeln

$$\ln(a \cdot b) = \ln(a) + \ln(b) \quad \text{und} \quad \ln\left(\frac{a}{b}\right) = \ln(a) - \ln(b)$$

gelten für den natürlichen Logarithmus, da dieser die Umkehrfunktion zur Exponentialfunktion darstellt. Weiters setzen wir die Näherungsformel

$$\ln(1+x) \approx x \quad \text{für} \quad |x| \ll 1$$

als bekannt voraus.

Aus der Kombinatorik benötigen wir die beiden Aussagen:

Können in  $M$  Kästchen  $N$  Teilchen so gelegt werden, dass jedes Kästchen maximal ein Teilchen aufnehmen kann, dann gibt es dafür genau

$$\binom{M}{N} = \frac{M!}{N! \cdot (M-N)!}$$

Möglichkeiten. Finden dagegen in jedem Kästchen beliebig viele Teilchen Platz, dann können wir

$$\binom{M+N-1}{N} = \frac{(M+N-1)!}{N! \cdot (M-1)!}$$

unterschiedliche Belegungen vornehmen.

Wenn wir mit einem Kolben das Volumen  $V$  eines Mediums komprimieren, dann verrichten wir gegen den Druck  $p$  Arbeit, welche sich als  $-p \cdot \Delta V$  anschreiben lässt. Mit dieser Arbeit haben wir die innere Energie  $U$  des Systems erhöht, sodass die Beziehung

$$\Delta U = -p \cdot \Delta V$$

gilt. Um diese Gleichung anwenden zu können, müssen wir aber bedenken, dass der Druck eine Gleichgewichtsgröße ist, da er nur im Gleichgewicht mit einem Messgerät gemessen werden kann. Wir müssen also die Volumsänderung  $\Delta V$  so klein halten, dass sich der Druck während dieser Kompression praktisch nicht ändert. Die Bedeutung des Druckes erkennen wir am einfachsten, wenn wir uns ein Gefäß vorstellen, welches durch eine verschiebbare Trennwand unterteilt ist. Ist zum Beispiel der Druck in der linken Hälfte größer als in der rechten, dann wird sich die Trennwand solange nach rechts verschieben, bis der Druck in beiden Teilen gleich ist. Wir sagen demnach, dass sich zwei Systeme im mechanischen Gleichgewicht befinden, wenn die beiden zugehörigen Drücke gleich sind. Das Gesamtsystem strebt also einen Gleichgewichtszustand an.

Diese fundamentalen Eigenschaften, welche wir am Paar Druck – Volumen recht anschaulich dargestellt haben, lassen sich auf weitere Paare von Zustandsgrößen übertragen. Praktisch jede Änderung der inneren Energie kann nämlich als Produkt einer intensiven Zustandsgröße und der Änderung einer extensiven Zustandsgröße geschrieben werden. Dabei verstehen wir unter einer intensiven Zustandsgröße eine Größe, welche bei der Zusammenfassung zweier ident präparierter Systeme zu einem Gesamtsystem gleich bleibt. Dagegen wird sich eine extensive Zustandsgröße bei einer solchen Zusammenfassung verdoppeln.

Eine naheliegende Änderung der inneren Energie kann sicherlich durch eine Änderung der Teilchenzahl  $N$  hervorgerufen werden. Die dazugehörige intensive Größe wird chemisches Potential genannt und mit  $\mu$  abgekürzt. Wie der Druck das mechanische Gleichgewicht angibt, kann durch das chemische Potential das diffuse Gleichgewicht charakterisiert werden. So befindet sich zum Beispiel die Flüssigkeit Wasser mit dem über ihr lagernden Wasserdampf im Gleichgewicht, wenn beide Phasen das gleiche chemische Potential aufweisen. Ist dagegen das chemische Potential des flüssigen Wassers größer als jenes des Dampfes, dann wird durch Verdampfen der Gleichgewichtszustand angestrebt. Wie wir sehen, können sowohl  $-p \cdot \Delta V$  als auch  $\mu \cdot \Delta N$  zu einer Gesamtänderung der inneren Energie

$$\Delta U = -p \cdot \Delta V + \mu \cdot \Delta N$$

addiert werden, wobei wir uns bewusst sind, dass wir noch nicht alle relevanten Summanden angegeben haben.

Die für die Thermodynamik wohl wichtigste intensive Zustandsgröße ist die absolute Temperatur  $T$ , welche in Kelvin gemessen wird. So wie der Druck ist sie eine Gleichgewichtsgröße: Zwei Systeme befinden sich im thermischen Gleichgewicht, wenn sie die gleiche Temperatur haben. Diese Aussage ist für die Messung, und daher für die Definition der Temperatur absolut notwendig. Kinetisch deuten wir den Druck als proportional zum Mittelwert der Teilchenstöße auf eine Wand, und die Temperatur als proportional zum Mittelwert der kinetischen Energie. Soll nun die Temperatur einen ähnlichen Stellenwert wie der Druck oder das chemische Potential haben, dann benötigen wir noch eine extensive Zustandsgröße, deren Änderung multipliziert mit der Temperatur ebenfalls zu einer Änderung der inneren Energie führt. Diese für uns neue, extensive Zustandsgröße wird

Entropie genannt und mit einem  $S$  abgekürzt. Der Ausdruck  $T \cdot \Delta S$  stellt also genauso wie  $-p \cdot \Delta V$  einen Energieübertrag dar. Da wir aus der Erfahrung wissen, dass wir sowohl mit Arbeit als auch mit Wärme die Energie ändern können, werden wir den Ausdruck  $T \cdot \Delta S$  etwas ungenau mit Wärmemenge bezeichnen. Unsere Aufgabe besteht also zunächst darin, möglichst viel über das Begriffspaar Temperatur und Entropie in Erfahrung zu bringen. Vorerst fassen wir alle drei Energieüberträge zur totalen Änderung der inneren Energie zusammen.

$$\Delta U = T \cdot \Delta S - p \cdot \Delta V + \mu \cdot \Delta N$$

Da wir in der vorliegenden Darstellung keine weiteren Energieüberträge, welche praktisch idente Gestalt hätten, benötigen, werden wir diese Gleichung als den *ersten Hauptsatz der Thermodynamik* bezeichnen. Wir wollen nochmals betonen, dass die intensiven Variablen  $T$ ,  $p$  und  $\mu$  Gleichgewichtsgrößen, welche als Mittelwerte definiert sind, darstellen. Um also obige Gleichung anzuwenden, dürfen die Änderungen der extensiven Variablen nur so klein sein, dass sich die intensiven Variablen praktisch nicht ändern.

Wir stellen uns ein abgeschlossenes System vor, welches aus zwei Teilen mit unterschiedlichen Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  besteht. Sind die beiden Teilsysteme im thermischen Kontakt, dann wird es zu einem Energieübertrag in Form von Wärme kommen. Nun wissen wir aus der Erfahrung, dass Wärme in einem abgeschlossenen System stets von Bereichen mit größerer Temperatur zu Bereichen mit kleinerer Temperatur fließt. Wir betrachten also eine kleine Wärmemenge  $\Delta Q > 0$  unter der Bedingung  $T_1 > T_2 > 0$ . Vorzeichenrichtig ist die Energieänderung des Teilsystems 1 als negativ anzuschreiben, da dieses Teilsystem die Wärme abgibt. Da die Entropie eine extensive Zustandsgröße ist, gilt für die Änderung der Gesamtentropie:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -\frac{\Delta Q}{T_1} + \frac{\Delta Q}{T_2} = \Delta Q \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_1 \cdot T_2} > 0$$

Daraus erkennen wir, dass in einem abgeschlossenen System alle Prozesse zu einer Erhöhung der Entropie führen. Mithin ist der Gleichgewichtszustand jener mit maximaler Entropie. Diese, aus der Erfahrung abgeleitete, Tatsache wird *zweiter Hauptsatz der Thermodynamik* genannt.

Weitere Beispiele für Prozesse in abgeschlossenen Systemen wären das Mischen zweier Flüssigkeiten oder das Ausströmen eines Gases in ein größeres Volumen. Bei all diesen Prozessen erkennen wir, dass sich jener, durch die Zustandsgrößen bestimmter, Makrozustand einstellen wird, bei dem das System die meisten Entfaltungsmöglichkeiten vorfindet. Oder mit anderen Worten: *Der Gleichgewichtszustand ist jener Makrozustand zu dem die größte Anzahl an realisierbaren Mikrozuständen gehört.*

Wir erkennen, dass sich der Gleichgewichtszustand durch maximale Entropie oder durch maximale Anzahl an Mikrozuständen charakterisieren lässt. Bezeichnen wir die Anzahl der mit einem Makrozustand verträglichen Mikrozustände mit  $\Omega$ , dann muss wohl die Entropie  $S$  eine monoton wachsende Funktion von  $\Omega$  sein. Nun verhalten sich aber Mikrozustände so wie die Ziffern einer mehrstelligen Zahl. Üblicherweise hat die erste Stelle 9 Mikrozustände, nämlich die Ziffern von 1 bis 9, und jede weitere Stelle die Ziffern 0 bis 9 als Möglichkeiten, also 10 Mikrozustände. Demnach hat eine zweistellige Zahl  $9 \cdot 10 = 90$  Mikrozustände. Haben wir also zwei Systeme vorliegen, dann gilt für das Gesamtsystem, dass sich die Entropien als extensive Zustandsgrößen addieren, die Mikrozustände allerdings multiplizieren. Die einzigen Funktionen, welche ein Produkt in eine Summe überführen sind aber

die Logarithmusfunktionen. Wir definieren folglich:

$$S = k \cdot \ln(\Omega)$$

Die Proportionalitätskonstante  $k$  wird *Boltzmannkonstante* genannt, und stellt sicher, dass Produkte der Form  $T \cdot \Delta S$  korrekte Energieüberträge darstellen. Sie muss daher aus dem Experiment ermittelt werden. Folglich können wir den Ausdruck  $kT$  als eine geeignet gemittelte *thermische Energie* deuten.

Ausgehend von dem ersten Hauptsatz

$$\Delta U = T \cdot \Delta S - p \cdot \Delta V + \mu \cdot \Delta N$$

wollen wir eine wohlbekanntere Zustandsgleichung des idealen Gases, nämlich

$$p \cdot V = N \cdot kT$$

herleiten, und damit die Sinnhaftigkeit unserer Entropiedefinition überprüfen. Wir denken uns das gegebene Volumen  $V$  in  $M$  gleiche Kästchen unterteilt. Sind die Kästchen klein genug, dann kann jeder mögliche physikalische Zustand des Systems alleine durch die Anzahl der Teilchen in jedem Kästchen beschrieben werden. Wir müssen nur noch abzählen, wieviele Möglichkeiten es gibt,  $N$  Teilchen auf  $M$  Kästchen aufzuteilen, wobei jedes Kästchen beliebig viele Teilchen aufnehmen kann. Nach den bekannten kombinatorischen Zählformeln gibt es genau

$$\binom{M + N - 1}{N}$$

Möglichkeiten. Nun stellen wir uns folgenden Prozess vor: Wir geben ein Kästchen zum Gesamtvolumen dazu, sodass unsere Volumensänderung den Wert

$$\Delta V = \frac{V}{M}$$

annimmt. Die innere Energie des idealen Gases ist aber nur von der Teilchenzahl und der Temperatur abhängig. Daher gilt für unseren Prozess, dass sowohl  $\Delta N$  als auch  $\Delta U$  gleich Null sind. Somit vereinfacht sich der erste Hauptsatz zu:

$$p \cdot \Delta V = T \cdot \Delta S \quad \Longrightarrow \quad \frac{p \cdot V}{M} = kT \cdot \left( \ln \binom{M + N}{N} - \ln \binom{M + N - 1}{N} \right)$$

Nun schreiben wir die Differenz der Logarithmen als den Logarithmus eines Bruches, und verwenden die Formel mit den Fakultäten für die Binomialkoeffizienten.

$$\frac{p \cdot V}{M} = kT \cdot \ln \left( \frac{(M + N)! \cdot N! \cdot (M - 1)!}{N! \cdot M! \cdot (M + N - 1)!} \right) = kT \cdot \ln \left( \frac{M + N}{M} \right)$$

Wenn wir bedenken, dass wir beliebig kleine Kästchen, und daher beliebig viele Kästchen verwenden können, finden wir, dass die Anzahl der Kästchen sehr viel größer als die Anzahl der Teilchen sein wird. Daher gilt die Näherung

$$\ln(1 + x) \approx x \quad \text{für} \quad x = \frac{N}{M} \ll 1$$

mit beliebiger Genauigkeit, sodass wir

$$\frac{p \cdot V}{M} = kT \cdot \frac{N}{M} \quad \Longrightarrow \quad p \cdot V = N \cdot kT$$

schreiben können.

Wir wollen noch einen Ausdruck für das chemische Potential eines idealen Gases ableiten. Wie oben können wir eine beliebige extensive Variable als Funktion einer anderen extensiven Variablen betrachten, und daher alle weiteren extensiven Variablen als durch den Prozess fix vorgegeben ansehen. Wir wählen vernünftigerweise die innere Energie und das Volumen als konstant, und erhalten aus dem ersten Hauptsatz die Beziehung

$$\mu \cdot \Delta N = -T \cdot \Delta S ,$$

welche für die kleinstmögliche Änderung  $\Delta N = 1$  richtig sein sollte. Wiederum geben wir uns eine große Zahl  $M$  an Kästchen vor, welche durch die Teilchen belegt werden können. Jedes Kästchen ist jetzt aber nicht nur durch die Ortskoordinaten gegeben, sondern auch durch die möglichen Impulse der Teilchen, welche wir geradenoch quantenmechanisch unterscheiden können. Ist so eine feine Einteilung des vorliegenden Systems in Kästchen gegeben, dann können wir davon ausgehen, dass jedes Kästchen maximal ein Teilchen aufnehmen kann. Mithin hat unser Makrozustand

$$\binom{M}{N}$$

Mikrozustände. Addieren wir nun zu diesem System ein Teilchen, dann erhalten wir mit der oben angegebenen speziellen Form des ersten Hauptsatzes die Beziehung:

$$\mu = -kT \cdot \left( \ln \binom{M}{N+1} - \ln \binom{M}{N} \right)$$

Ein entsprechendes Zusammenfassen der Logarithmen und Kürzen der Fakultäten liefert:

$$\mu = -kT \cdot \ln \left( \frac{M-N}{N+1} \right)$$

Da ein ideales Gas ein stark verdünntes Medium darstellt, können wir die Ungleichungen  $M \gg N \gg 1$  annehmen, sodass wir für das chemische Potential den Näherungsausdruck

$$\mu = kT \cdot \ln \left( \frac{N}{M} \right)$$

finden. Wie schon angedeutet, ist die Anzahl der Kästchen sicherlich proportional zum Volumen, sodass das chemische Potential proportional zum Logarithmus der Teilchendichte wird. Damit das chemische Potential eine intensive Zustandsgröße ist, dürfen im Logarithmusargument nur noch intensive Variablen, beispielsweise die Temperatur, vorkommen. Allerdings ist der Einfluss der Temperatur im Logarithmusargument deutlich schwächer als der Einfluss der Temperatur im führenden Term  $kT$ . Eine Interpretation der obigen Formeln führt uns also zu der Zusammenfassung:

Das chemische Potential eines idealen Gases ist im relevanten Bereich stets negativ, monoton wachsend mit der Teilchendichte und näherungsweise proportional zur absoluten Temperatur. Das sind aber Eigenschaften, welche wir auch intuitiv erwarten würden. Das chemische Potential als treibende Kraft bewirkt einen Ausgleich von Dichteinhomogenitäten, wobei ein resultierender Teilchenfluss durch hohe Temperaturen begünstigt wird. Das negative Vorzeichen des chemischen Potentials deuten wir so, dass bei einer Anlage eines Teilchens zwar die Energie des Systems zunimmt, dieser Effekt allerdings durch die Entropiezunahme überkompensiert wird.

Bei den letzten Überlegungen zum idealen Gas haben wir die Annahme machen müssen, dass es vielmehr Kästchen als Teilchen gibt. Damit war es uns möglich, Aussagen über die intensiven Variablen zu erzielen. Nun sind aber die intensiven Variablen Gleichgewichtsgrößen, welche wir uns durch die Umgebung vorgegeben denken können. In den folgenden Ausführungen betrachten wir als zu untersuchendes System ein Energieniveau. So ein Energieniveau können wir uns als eine Ansammlung an Kästchen vorstellen, wobei jedes Teilchen in einem dieser Kästchen die Energie  $\varepsilon$  haben wird. Wir führen nun diesem Energieniveau ein Teilchen zu ( $\Delta N = 1$ ). Dabei wird sich die innere Energie um  $\varepsilon$ , die Entropie um einen noch zu bestimmenden Betrag und das Volumen gar nicht ändern. Daher lässt sich der erste Hauptsatz als

$$\varepsilon = kT \cdot \left( \ln(\Omega(N+1)) - \ln(\Omega(N)) \right) + \mu \quad \text{bzw.} \quad \frac{\Omega(N+1)}{\Omega(N)} = \exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right)$$

anschreiben. Um die Anzahlen der Mikrozustände  $\Omega(N+1)$  und  $\Omega(N)$  zu bestimmen, unterscheiden wir zwischen *Fermionen* und *Bosonen*. Dabei verstehen wir unter Fermionen Teilchen mit der Eigenschaft, dass sich in einem Kästchen maximal ein Fermion aufhalten darf. Dagegen können in einem Bosonen-System beliebig viele Bosonen ein Kästchen bevölkern.

Wir bezeichnen mit  $M$  wiederum die Anzahl der Kästchen im zu untersuchenden Energieniveau, und wollen gleichzeitig betonen, dass diese Kästchen nicht räumlich zu verstehen sind. Für Fermionen gilt gemäß der Kombinatorik:

$$\Omega(N) = \binom{M}{N} \quad \Rightarrow \quad \frac{\Omega(N+1)}{\Omega(N)} = \frac{M! \cdot N! \cdot (M-N)!}{(N+1)! \cdot (M-N-1)! \cdot M!} = \frac{M-N}{N+1}$$

Und für Bosonen erhalten wir:

$$\Omega(N) = \binom{M+N-1}{N} \quad \Rightarrow \quad \frac{\Omega(N+1)}{\Omega(N)} = \frac{M+N}{N+1}$$

In beiden Fällen kann im Nenner die Zahl 1 gegenüber der Teilchenzahl vernachlässigt werden.

Fermionen	Bosonen
$\frac{M}{N} - 1 = \exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right)$	$\frac{M}{N} + 1 = \exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right)$
$\frac{N}{M} = \left(\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right) + 1\right)^{-1}$	$\frac{N}{M} = \left(\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right) - 1\right)^{-1}$

Da die Kästchen im Energieniveau alle gleichberechtigt sind, entspricht der Ausdruck  $N/M$  einer mittleren Besetzungszahl. Das chemische Potential  $\mu$  muss in beiden Fällen so gewählt werden, dass die Summe über alle Energieniveaus mit der Gesamtzahl aller Teilchen oder mit der Gesamtenergie verträglich ist.

In stark verdünnten Systemen, wo also  $N \ll M$  gilt, verschwindet der Unterschied zwischen beiden Statistiken, da dann  $\pm 1$  vernachlässigt werden kann. Wir erhalten den klassischen Grenzfall des idealen Gases, bei dem die mittlere Besetzungszahl proportional zum *Boltzmann-Faktor*

$$\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)$$

wird. Das ist eines der wichtigsten Resultate der gesamten Theorie, da die mittlere Besetzungszahl zur Wahrscheinlichkeit eines Zustands proportional ist.