

2. Statistische Grundlage der Thermodynamik

2.1 Das Grundpostulat der statistischen Physik

Die Hamilton'sche Formulierung der Mechanik beschreibt die Dynamik von Teilchen mit Hilfe von Trajektorien im Phasenraum Γ gegeben durch die Menge aller Orts- und Impulskoordinaten q_i und p_i mit $i=1, \dots, F$.

Hierbei ist F die Zahl der Freiheitsgrade. Für einen Massepunkt ist z. B. $F=3$ im Raum. Der Phasenraum Γ hat entsprechend $2F$ -Koordinaten. Da die Hamiltonschen Bewegungsgleichungen $\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}$, $\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$ erster

Ordnung in der Zeit sind, genügt die Kenntnis aller $2F$ -Koordinaten zu einem Zeitpunkt, um die ganze zukünftige Evolution vorherzusagen (im Prinzip).

Die Kenntnis aller $(q_1(t), \dots, q_F(t); p_1(t), \dots, p_F(t))$ bestimmt also den Mikrozustand eines klass. Systems zum Zeitpunkt t .

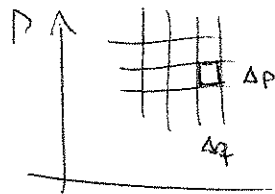
Für makroskopische Systeme von vielen Teilchen (z. B. die Luft in diesem Zimmer) übersteigt F bei der Regel die Avogadrozahl, so dass der Phasenraum entsprechend hoch-

dimensional ist. Für unsere Fähigkeit, makroskopische Systeme zu beschreiben, ist die genaue Kenntnis des Mikrozustands offensichtlich unwesentlich, sonst hätte es das erste Kapitel nicht gegeben...

Es sollte also eine Macro-Zustandsbeschreibung geben, die die genaue Kenntnis des Mikrozustands nicht benötigt. Insbesondere sollte z.B. der Macrozustand nicht vom dem genauen Zahlenwert einer der Phasenraumkoordinaten abhängen. D.h. wir können uns den Phasenraum auch grob "gepixelt" vorstellen. Die Pixelgröße ist dabei willkürlich,

$$\Delta q_i \Delta p_i = h_0, \quad (2.1)$$

wobei h_0 in der klass. Physik auch beliebig klein sein darf



q

Im $2\mathbb{F}$ -dimensionalen Phasenraum Γ hat also eine Phasenraumzelle das Volumen $h_0^{\mathbb{F}}$. Je kleiner h_0 , desto genauer lösen wir den Phasenraum auf. Durch die "Vepixelung" wird der Phasenraum in Form seiner Zellen abzählbar.

Während die Festlegung von h_0 in der klass. Mechanik willkürlich ist (und z.B. der Meßgenauigkeit angepasst werden könnte), erhält mit $h_0 \rightarrow h$ der Plancksche Wirkungsquantum die "Voxpixelung" in der Quantenmechanik eine konkrete Bedeutung im Zusammenhang mit der Unschärferelation.

Anstelle des Zustandsraums Γ kann man zunächst auch den Einteilchen-Zustandsraum μ einführen, der in d -Dimensionen durch die $2d$ Koordinaten q_i, p_i eines Teilchens gegeben ist.

Auch diesen Einteilchenraum μ können wir uns voxpixeliert denken, die Zellen durchnummern, und angeben, in welcher Zelle das Teilchen ist.

Dies können wir für jedes einzelne Teilchen tun (1. Teilchen in Zelle-Nr. 42, 2. Teilchen in Zelle-Nr. 307, ...).

Im Einteilchenraum μ können wir nun die Information, welches Teilchen in welcher Zelle ist, gezielt aufgeben, und lediglich noch angeben, wieviele Teilchen in einer Zelle sind.

(17 Teilchen in Zelle-Nr. 42, 50702 Teilchen in Zelle-Nr. 307, ...)

Dies entspricht einer Besetzungszahldarstellung (ähnlich der Quantenmechanik).

Konkretisieren wir den Zusammenhang zwischen dem N -Teilchenzustandsraum Γ und dem Einteilchenzustandsraum μ am Beispiel eines idealen Gases, d.h. mikroskopisch einem System von N Teilchen (nicht wechselwirkend, Punktförmig) im Volumen V mit Gesamtenergie U .

Die Zustandsgrößen $\{U, V, N\}$ beschreiben das System also makroskopisch.

Mikroskopisch besitzt das i -te Teilchen den Impuls \vec{p}_i , die Ortskoordinate \vec{q}_i muss im Volumen V liegen. Neben letzterer Einschränkung an \vec{q}_i ist \vec{p}_i in seiner Richtung nicht eingeschränkt, es gilt lediglich für die Gesamtenergie

$$U = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m} \quad (2.2)$$

Der Einteilchenraum μ ist also das Produkt aus V und demjenigen Teil des Impulsraums, der - kompatibel mit (2.2) - jedem Teilchen zur Verfügung steht; d.h. μ ist 6-dimensional und wir können uns μ unterteilt in Zellen des Volumens h^3 vorstellen. Jedes Teilchen besetzt also eine solche Zelle in μ , alle N -Teilchen sind auf die Zellen in μ verteilt (wobei jede Zelle mehrfach besetzt sein kann).

Der N -Teilchenzustandsraum Γ ist mathematisch nun das direkte Produkt aus N Einteilchenräumen μ , wobei jeder Faktor μ nur einmal besetzt ist. Γ besteht aus Zellen des Volumens h_0^{3N} . Jedes durch $\{U, V, N\}$ bestimmte System wird genau eine Zelle in Γ besetzen.

Eine (gedachte) Menge von mikroskopischen Systemen, die alle zum gleichen makroskopischen Zustand $\{U, V, N\}$ gehören, nennt man Ensemble.

Das Entscheidende in der Thermodynamik ist nun, nicht mehr nach den Details des Mikrozustands zu fragen, sondern nur noch danach, welche Zellen mit den makroskopischen Zustandsgrößen (hier $\{U, V, N\}$) (allgemein $\{y_i\}$) verträglich sind. Wir fragen also nicht: "In welcher Zelle von Γ sitzt das System?", sondern "In welchen Zellen von Γ kann das System bei gegebenem $\{y_i\}$ sitzen?"

Während die Antwort auf die erste Frage genau eine bestimmte Zelle sein muss, erfüllen in der Regel eine sehr große Zahl von Zellen das Kriterium für die zweite Frage. Wir sprechen dann von den zugänglichen Mikrozuständen.

Letztere bilden ein (gedachtes) Ensemble von makroskopisch gleichartigen Systemen, die durch Messung von $\{y_j\}$ nicht unterscheidbar sind.

Ohne weitere mikroskopische Messung können wir allenfalls versuchen, Wahrscheinlichkeiten p_n für den Aufenthalt in einem bestimmten Mikrozustand n anzugeben, bzw. die mittlere Anzahl

$$\overline{N}_n = p_n N \quad (2.3)$$

von Mikrozuständen n in einem Ensemble aus N Systemen. Es gilt $1 = \sum_n p_n$.

Diejenigen Systeme, bei denen sich die p_n zeitlich nicht ändern, nennen wir Systeme im Gleichgewicht.

Wir bauen die statistische Physik nun axiomatisch auf folgenden Grundpostulat auf:

Abgeschlossene Systeme im Gleichgewicht, deren innere Energie konstant bleibt, halten sich mit gleicher Wahrscheinlichkeit in jedem der ihnen zugänglichen Mikrozustände auf.

Wir bezeichnen nun die zu einer inneren Energie U gehörige Anzahl von zugänglichen Mikrozuständen

mit $\Omega(U)$

Für eine gegebene Hamilton-Funktion $H(q, p)$ gilt

$$\Omega(U) = \frac{1}{h_0^F} \int \prod_{i=1}^F dq_i dp_i \delta_{\text{Dirac}} [H(q, p) - U]$$

(2.4)

mit dem Phasenraum Integralmaß

$$d\Gamma = \frac{1}{h_0^F} \prod_{i=1}^F dq_i dp_i$$

(2.5)

(NB: hier gibt es einen (wenig relevanten) Widerspruch zur Diskretisierung im Phasenraum. Diese Diskretisierung durch Zellen mit Volumen h_0 pro Freiheitsgrad bedeutet streng genommen auch eine implizite "Voxelung" der Energie U . Um dieser indirekten Unschärfe gerecht zu werden, kann man anstelle der Dirac- δ -Funktion in (2.4) eine um U herum "verschmierte" δ -Funktion verwenden, die der Diskretisierung im Phasenraum angepasst ist. Wir bezeichnen z.B. mit $\delta_{\text{su}}[\cdot]$ eine solche δ -Funktion, die um δU ausgeschmirt ist.)

In (2.4) haben wir bislang nur die innere Energie vorgegeben. Wir können nun noch Wahrscheinlichkeiten dafür angeben, dass eine weitere Zustandsgröße y_j des makroskopischen Zustands einen bestimmten Wert annimmt. Der Einfachheit halber denken wir uns, dass die möglichen Werte von y_j (z.B. Volumen, Teilchenzahl) durch einen diskreten Index k abzählbar sein. Mit dem statistischen Grundpostulat folgt dann, dass die Wahrscheinlichkeit, dass der Wert $y_{j,k}$ angenommen wird, gegeben ist durch

$$P(y_{j,k}) = \frac{\Omega(U; y_{j,k})}{\Omega(U)} \quad \begin{array}{l} \leftarrow \# \text{ Zustände mit geg. } U \text{ und } y_{j,k} \\ \leftarrow \# \text{ Zustände mit geg. } U \end{array} \quad (2.6)$$

Wegen
$$\Omega(U) = \sum_k \Omega(U; y_{j,k}) \quad (2.7)$$

folgt
$$\sum_k P(y_{j,k}) = 1, \quad (2.8)$$

wie für eine Wahrscheinlichkeit notwendig.

Entsprechend folgt für den Erwartungswert der Zustandsgröße

$$\bar{y}_j = \sum_k y_{j,k} P(y_{j,k}) = \sum_k \frac{y_{j,k} \Omega(U; y_{j,k})}{\Omega(U)}. \quad (2.9)$$

Im Folgenden wollen wir das Verhalten von $\Omega(U)$ am Beispiel des idealen Gases abschätzen. Es gilt

$$U = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} = E_{\text{kin}} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} \quad (2.10)$$

↑
Winkelwindigkeit

Die Anzahl der zugänglichen Mikrozustände ist nach (2.4)

$$\Omega(U) = \int d\Gamma \delta_{SU}(H(q,p) - U), \quad (2.11)$$

wobei wir uns die δ -Funktion um δU ausgeschnitten denken.

Die Ortsraumintegration in $d\Gamma = \frac{1}{h_0^3} \prod_{i=1}^N dq_i dp_i$ liefert für jedes Teilchen

$$\int dq_1 dq_2 dq_3 = V, \quad (2.12)$$

d.h. für N -Teilchen den Faktor V^N . D.h. $\Omega(U)$ steigt für makroskopische Teilchenzahlen extrem steil mit dem Volumen V an.

Betrachten wir als Hilfsgröße nun $\bar{\Phi}(U)$ als die Anzahl der Zustände mit Energie $\leq U$. Dann gilt

$$\Omega(U) = \bar{\Phi}(U + \delta U) - \bar{\Phi}(U) = \frac{\partial \bar{\Phi}(U)}{\partial U} \delta U + \mathcal{O}(\delta U^2) \quad (2.13)$$

Mit Blick auf (2.10) definiert die Energie U einen maximalen Impuls

$$p_{\text{max}} = \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}} \cdot \sqrt{2m} = \sqrt{2mU}. \quad (2.14)$$

Träge ein Teilchen die gesamte Energie (alle anderen wären im Ruhezustand), hätte es diesen maximalen Impuls.

Im Raum aller möglichen Impulse müssen die Zustände innerhalb einer Kugel um den Ursprung mit Radius p_{\max} liegen. Im N -Teilchenraum hat diese Kugel ein Volumen $\sim V_{p_{\max}}^{\mathcal{F}}$ ($\mathcal{F} = 3N$). Wegen des Grundpostulats sind alle Zustände innerhalb der Kugel gleichwahrscheinlich, wenn die Energie $\leq U$ sein darf, d.h.

$$\Phi(U) \sim V^N \frac{\mathcal{F}}{p_{\max}} = V^N (2mU)^{\mathcal{F}/2} \quad (2.15)$$

Es folgt mit (2.13)

$$\begin{aligned} \Omega(U) &\sim V^N \frac{\mathcal{F}}{2} 2m (2mU)^{\mathcal{F}/2 - 1} dU \\ &= V^N \frac{3N}{2} 2m (2mU)^{\frac{3N}{2} - 1} dU. \end{aligned} \quad (2.16)$$

D.h. $\Omega(U)$, die Anzahl der zugänglichen Mikrozustände, ist proportional zum (verallgemeinerten) Flächeninhalt einer Kugeloberfläche im Phasenraum, bzw. zum Volumen der entsprechenden Kugelschale mit Dicke dU , proportional zur Teilchenzahl $\sim \mathcal{F}$ und nimmt für große Teilchenzahlen extrem steil mit U zu.