

2.2 Aspekte phänomenologische Thermodynamik - mikroskopisch betrachtet

Die mikroskopische Betrachtungsweise erlaubt uns eine neue Art der Unterscheidung von Wärme und mechanischer Arbeit im ersten Hauptsatz.

Kommen wir dazu nochmals auf (2.10), d.h. die Energie eines idealen Gases zurück. Bisherig haben wir das System rein im zur Verfügungstehenden Volumen V betrachtet.

Innerhalb gilt für die potentielle Energie $E_{\text{pot}} = 0$.

Allerdings kann man die Einschränkung auf das zur Verfügungstehende Volumen auch als Potentialstufe unendlicher Höhe verstehen,

$$E_{\text{pot}} = \begin{cases} 0 & \text{für } \vec{q} \in V \\ \infty & \text{für } \vec{q} \notin V \end{cases} \quad (2.17)$$

In dieser globalen Betrachtung wird V zum Parameter in der Hamiltonfunktion.

Allgemein kann die Hamilton-Funktion, die die mikroskopische Bewegung steuert, abhängig von äußeren Parametern sein, die im Folgenden mit a bezeichnet werden sollen (z.B. $a = V(\text{Volume})$, oder Stärkeparameter von elektrischen, magnetischen oder gravitativen Feldern etc.). a kann also Parameter entsprechen, die keine

Zustandsgrößen sind, kann aber auch Zustandsgrößen entsprechen wie $a = V$, sofern sie die Hamilton-Funktion direkt beim Fluss. Es ist wichtig festzuhalten, dass es jedoch auch Zustandsgrößen gibt, die keine Parameter der Hamilton-Funktion sind, wie z.B. Temperatur T und Druck p . Letztere kommen erst als kollektive Eigenschaft eines Systems mit vielen Freiheitsgraden zustande.

Im Allgemeinen führt eine Änderung eines solchen Parameters a nicht nur zur Änderung der mikroskopischen Dynamik (da $H = H_a$ von a abhängig ist), sondern auch zu Änderungen makroskopischer Zustandsgrößen. Dies ist unmittelbar einsichtig für den Fall $a = V$ und entsprechenden Volumenänderungen des makroskopischen Systems: eine Volumervergrößerung verrichtet Arbeit an der Umgebung, entsprechend ändert sich die innere Energie. Für ein adiabatisch isoliertes System gilt:

$$\Delta_a U = - \Delta W \quad (2.18)$$

Für den Fall $a = V$, wobei $\Delta_a U$ die Änderung von U bezeichnet, die mit der Änderung von a einhergeht.

Nach dem 1. Hauptsatz wissen wir bereits, dass (2.18) für jedes adiabatisch isolierte System gilt, d.h. dass die Änderung der inneren Energie mit der vom System verrichteten Arbeit verknüpft ist. Gl. (2.18) gilt also für beliebige Parameter a , nicht nur für $a=V$.

Damit ist also die vom System verrichtete Arbeit verknüpft mit einer parametrischen Änderung der mikroskopischen Hamiltonfunktion.

Geben wir nun die Einschränkung auf adiabatisch isolierte Systeme auf, kann sich die innere Energie auch durch Zuführung von Wärme ändern:

$$\Delta U = \Delta_a U + \Delta Q \quad (2.19)$$

Mit (2.18) folgt der erste Hauptsatz in seiner bekannten Form

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W. \quad (2.20)$$

Damit können wir aber nun die Wärmeänderung ΔQ als den Teil der inneren Energie identifizieren, dessen Änderung nicht mit der Änderung von äußeren Parametern der Hamiltonfunktion einhergeht.

Betrachten wir nochmals die Änderung der Hamilton-Funktion durch einen äußeren Parameter

$$dH(q,p) = \frac{\partial H(q,p)}{\partial a} da \quad (2.21)$$

Das System reagiert auf die Änderung (die wir als quasi-statisch annehmen wollen), in dem es die Arbeit

$$\delta W_{\text{ext}} = - \frac{\partial H(q,p)}{\partial a} da =: X_{(q,p)} da \quad (2.22)$$

verrichtet. Hier haben wir die verallgemeinerte Kraft $X_{(q,p)}$ eingeführt ("Arbeit = Kraft \times Weg"). Während die linke Seite eine Makroskopische (Prozess-)Größe ist, bezieht sich die rechte Seite auf die mikroskopische Beschreibung, die wir im Detail nicht kennen. Um nun auch rechts zu einer effektiv makroskopischen Beschreibung zu gelangen, denken wir uns ein Ensemble vieler gleichzeitiger Systeme mit gleichen bzw. sich in derselben Weise ändernden Zustandsgrößen und betrachten den Erwartungswert

$$X := \langle X_{(q,p)} \rangle := \frac{1}{\Omega(u)} \int d\Gamma \delta[H(q,p) - u] X_{(q,p)}, \quad (2.23)$$

d.h. wir mitteln über alle mikroskopisch möglichen Realisierungen

von $X(q,p)$ mit gleicher Wahrscheinlichkeit (Grundpostulat!).

Der Erwartungswert ist mit dem Faktor $\frac{1}{\Omega(U)}$ auf 1 normiert:

$$\langle 1 \rangle = \frac{1}{\Omega(U)} \underbrace{\int d\Gamma \delta[H(q,p) - U]}_{=\Omega(U)} = 1 \quad (2.24)$$

Mit anderen Worten: $\frac{1}{\Omega(U)}$ ist die Wahrscheinlichkeits-

dichte im Phasenraum. Wir erhalten für die gemittelte
verallgemeinerte Kraft

$$\begin{aligned} X &= - \left\langle \frac{\partial H(q,p)}{\partial a} \right\rangle = - \frac{1}{\Omega(U)} \int d\Gamma \frac{\partial H(q,p)}{\partial a} \delta[H(q,p) - U] \\ &=: - \int_{\Gamma} \frac{\partial H(q,p)}{\partial a} d\mu, \end{aligned} \quad (2.25)$$

wobei wir im letzten Schritt das Wahrscheinlichkeitsmaß $d\mu$
im Phasenraum als Abkürzung eingeführt haben, bei dem
für abgeschlossene Systeme über "Flächen" konstante Energie
integriert wird.

Als Beispiel betrachten wir das ideale Gas in
einem würfelförmigen Kasten mit Seitenlänge L , d.h.
 $V = L^3$. Mikroskopisch ist das ideale Gas durch
wechselwirkungsfreie Massepunkte definiert. Um die Zustände
leichter abzählen zu können, verwenden wir eine
quantenmechanische Betrachtungsweise für Teilchen im

Potentialtopf mit unendlich hohen Wänden. Die Energieeigenwerte sind dann

$$E_{\vec{n}} = \frac{\hbar^2 \vec{k}_{\vec{n}}^2}{2m} \quad \text{mit} \quad \vec{k}_{\vec{n}} = \frac{\pi}{L} \vec{n}, \quad \vec{n} \in \mathbb{N}_0^3 \quad (2.26)$$

Mit Blick auf (2.22 - 2.25) berechnen wir, wie sich die Energieeigenwerte ändern, wenn wir das Volumen $V (= a^3)$ ändern:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_{\vec{n}}}{\partial V} &= \frac{\partial E_{\vec{n}}}{\partial \vec{k}_{\vec{n}}} \frac{\partial \vec{k}_{\vec{n}}}{\partial L} \frac{\partial L}{\partial V} = \left(\frac{\hbar^2 \vec{k}_{\vec{n}}}{m} \right) \cdot \left(-\frac{\vec{k}_{\vec{n}}}{L} \right) \left(\frac{L}{3V} \right) \\ &= -\frac{2}{3} \frac{E_{\vec{n}}}{V} \end{aligned} \quad (2.27)$$

Da $E_{\vec{n}}$ bereits die Energieeigenwerte bezeichnet, gilt

$$\int dT E_{\vec{n}} \delta[H - u] = u \int dT \delta[H - u]$$

so dass für die verallgemeinerte Kraft

$$\begin{aligned} X &= - \left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle = + \frac{2}{3} \frac{U}{V} \frac{1}{\Omega(u)} \underbrace{\int dT \delta[H - u]}_{=\Omega(u)} \\ &= + \frac{2}{3} \frac{U}{V} \end{aligned} \quad (2.28)$$

folgt. Die physikalische Bedeutung dieser verallgemeinerten Kraft folgt aus der Überlegung, dass es diejenige Größe sein muss, die das System einer Volumenänderung

entgegenhält, nämlich der Druck p . Somit ergibt sich aus dieser mikroskopischen Überlegung der makroskopische Zusammenhang

$$p = \frac{2}{3} \frac{U}{V} . \quad (2.29)$$

Vwendunger wir die Zustandsgleichung, so folgt

$$U = \frac{3}{2} pV = \frac{3}{2} N k_B T , \quad (3.30)$$

was bereits dem Gleichverteilungssatz (siehe später) für ein System mit 3 Freiheitsgraden entspricht.

Wie übersetzt sich (Ir-)Reversibilität in die mikroskopische Betrachtung?

Betrachten wir dazu zwei Teilvolumina V_1 und V_2 eines mit Gas gefüllten Volumens, die durch eine



thermisch isolierende Wand getrennt sein und sich separat im Gleichgewicht befinden.

Alle Wände, Isolierungen, etc. stellen Zwangsbedingungen an das System dar ("Hemmungen"). Diese schränken die Zahl der möglichen Mikrozustände ein.

Löst man nun die Anheftung der Trennwand,

So entfällt eine Hemmung und die Zahl der möglichen Mikrozustände des Gesamtsystems kann sich nur erhöhen,

$$\Omega_{\text{final}} \geq \Omega_{\text{initial}},$$

(3.31)

Wird das System durch den Wegfall von Hemmungen sicher nicht eingeschränkt. (z.B.: haben die Teilvolumina unterschiedliche Drücke, wird sich die Wand verschieben. Die Zahl der Zustände in einem Teilsystem mag sich ggf. verkleinern, die des Gesamtsystems plausiblerweise nicht.)

Nachdem durch den Wegfall der Hemmung sich das System geändert hat (z.B. Trennwand verschoben), wird es nicht mehr von selbst in den Anfangszustand zurückkehren. Dazu müsste es sich spontan aus den nun zugänglichen Mikrozuständen zurückziehen.

Gl. (3.31) erlaubt so eine mikroskopische Klassifizierung von (ir-)reversiblen Prozessen:

Eine durch Wegfall von äußeren Hemmungen verursachte Zustandsänderung ist reversibel, wenn sich die Zahl der zugänglichen Mikrozustände nicht ändert, und irreversibel, wenn diese Zahl zunimmt.

Um dies quantitativ zu fassen, betrachten wir das Phasenraumvolumen für Zustände mit immer Energie $\leq U$. Die zugehörige Funktion hatten wir in (2.13) bereits mit $\bar{\Phi}(U)$ bezeichnet. Ändert sich U und ein äußerer Parameter der Hamiltonfunktion, so ändert sich $\bar{\Phi}(U)$ gemäß

$$d\bar{\Phi} = \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial U} dU + \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial a} da \quad (3.32)$$

Nach (2.13) gilt

$$\frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial U} = \Omega(U), \quad (3.33)$$

d.h. die Ableitung von $\bar{\Phi}$ ergibt das Phasenraumvolumen ("Flächeninhalt") der Energieschale bei U . Mit Hilfe der Stufenfunktion $\Theta(x)$ lässt sich $\bar{\Phi}$ schreiben als

$$\bar{\Phi}(U, a) = \int d\Gamma \Theta[U - H(q, p)] \quad (3.34)$$

Es folgt (" $\Theta'(x) = \delta(x)$ ")

$$\frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial a} = - \int d\Gamma \delta[H(q, p) - U] \frac{\partial H}{\partial a} = -\Omega(U) \left\langle \frac{\partial H}{\partial a} \right\rangle \quad (3.35)$$

bzw

$$\frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial a} = X \Omega(U) \stackrel{(3.33)}{=} X \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial U}. \quad (3.36)$$

Für adiabatische Prozesse haben wir nach (2.22) die Beziehung

$$dU = -\delta W \stackrel{(2.22)}{=} -X da. \quad (3.37)$$

Einsetzen von (3.36 & 3.37) in (3.32) liefert

$$d\Phi = \underbrace{\frac{\partial \Phi}{\partial U}}_{(3.33) = \Omega} dU + \underbrace{\frac{\partial \Phi}{\partial a}}_{(3.36) = X\Omega} da \stackrel{(3.37)}{=} 0 \quad (3.38)$$

bei adiabatischen Prozessen.

Diese Überlegung setzt voraus, dass die Ableitungen $\frac{\partial \Phi}{\partial U}$ und $\frac{\partial \Phi}{\partial a}$ überhaupt existieren. Dies ist

bei irreversiblen Prozessen nicht mehr der Fall, wie am Gay-Lussac-Versuch deutlich wird.

Das Herausziehen der Trennwand verändert das zugängliche Phasenraumvolumen sprunghaft, d.h. in nicht-differenzierbarer Art und Weise.

⇒ bei adiabatisch-reversiblen Prozessen bleibt das Phasenraumvolumen konstant, bei adiabatisch-irreversiblen Prozessen wächst es an.

Wir schließen den Abschnitt mit einer grundsätzlichen Überlegung zum Zusammenhang zwischen makroskopischen Zustandsgrößen und mikroskopischen Wahrscheinlichkeiten:

Seien die Zustandsgrößen eines Systems zunächst auf Werte $\{y_j\} = \{y_{0j}\}$ eingestellt. Nun entfallt eine Hemmung, so dass die Zahl der zugänglichen Zustände ansteigt $\Omega_f \gg \Omega_0$.

Die Wahrscheinlichkeit, für eine Zustandsgröße y_j nun einen bestimmten Wert \hat{y}_j zu messen, muss nun proportional zur Zahl der zugänglichen Zustände sein, bei denen y_j den Wert \hat{y}_j annimmt,

$$p(\hat{y}_j) \sim \Omega_f(y_j = \hat{y}_j), \quad (3.39)$$

wel im Gleichgewicht alle zugänglichen Mikrozustände gleichwahrscheinlich sind.

In einem (gedachten) Ensemble gleichartiger solcher Systeme wird man am häufigsten den Wert für y_j messen, der mit der größten Zahl zugänglicher Mikrozustände verträglich ist. Daraus können wir folgern, dass sich die Zustandsgrößen in einem abgeschlossenen System auf die Werte einstellen werden, die die Anzahl der zugelassenen Mikrozustände maximieren.

Aus dem statistischen Grundpostulat folgt
das Extremalprinzip:

Im Gleichgewicht eines abgeschlossenen Systems
werden sich diejenigen makroskopischen Zustandsgrößen
einstellen, die die Anzahl zugänglicher Mikrozustände
maximieren.