2.2 1. Hauptsatz, Druck [TF 7-8]

Prozesse: Betrachtet wird jetzt eine Änderung des Gleichgewichtssystems aus Kapitel 2.1. Die Änderung kann sich auf zwei unterschiedlichen Weisen manifestieren: durch die Besetzungszahlen der Mikrozustände (bzw. die Geschwindigkeiten von klassischen Teilchen), oder durch die externen Parameter (V, N, ...).

Um dies mathematisch auszudrücken, wird die Gesamtenergie E in der Sprache der Wahrscheinlichkeitstheorie (S.3) dargestellt:

$$E \overset{SE \ll E}{\approx} \bar{E} := \sum_i \underset{\text{Wahrscheinlichkeiten der Mikrozustände}}{p_i} \underset{\text{Energien der Mikrozustände}}{E_i}$$

Die zweite Schreibweise ist allgemeiner und gilt auch für andere Systeme als mikrokanonische Ensemblen.

Die zwei Möglichkeiten sind wie folgt:

(i) eine Änderung von Besetzungszahlen/Wahrscheinlichkeiten bei konstanten Parametern V, N, ...

$=: \Delta Q$ „dem System zugeführte Wärmemenge"

(ii) eine Änderung von Parametern wie V, N, ... bei thermischer Isolierung

$=: \Delta W$ „am System geleistete Arbeit"

Energie-Erhaltung verlangt folglich

$$\Delta E = \Delta Q + \Delta W \qquad \text{„1. Hauptsatz"}$$

Ein Prozess mit $\Delta Q = 0$ heisst „adiabatisch".
(Zusammenhang mit der Entropie, vgl. S. 2, folgt im Kapitel 2.3.)

In der Regel betrachten wir zuerst infinitesimale Änderungen $dE \to \Delta E = \int dE$. Für die kleinen dE wird eine besondere Notation eingeführt:

$$\underset{\text{„Zustandsgrösse"}}{dE} = \underbrace{đQ + đW}_{\text{keine Zustandsgrössen sondern „Prozesse"}}$$

Verallgemeinerte Kräfte: Ein Prozess wird <u>quasistatisch</u> genannt, wenn er als eine Folge von Gleichgewichtszuständen betrachtet werden kann. Physikalisch gesehen verlangt dies, dass die Ungleichung

„Zeitskala von Kollisionen" ≪ „Zeitskala von externen Änderungen"

gilt. In diesem Fall erhalten wir

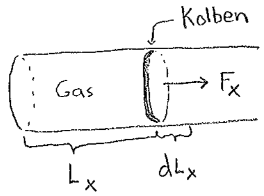
$$dE = d\left(\sum_i p_i E_i\right) = \underbrace{\sum_i dp_i\, E_i}_{đQ} + \underbrace{\sum_i p_i \left(\frac{\partial E_i}{\partial V} dV + \frac{\partial E_i}{\partial N} dN + \dots\right)}_{đW} .$$

Für $x_j \in \{V, N, \dots\}$ wird eine zum Parameter x_j gehörende <u>verallgemeinerte Kraft</u> als

$$X_j := -\sum_i p_i \frac{\partial E_i}{\partial x_j} = -\overline{\frac{\partial E}{\partial x_j}}$$

definiert, wobei das Minuszeichen eine Konvention ist (vgl. $\vec{F} = -\nabla U$). Damit lautet $đW = -\sum_j X_j\, dx_j$.

Druck: Der Druck ist die zum $x_1 := V$ gehörende Kraft: $X_1 = p$. Dies kann wie folgt begründet werden:



Wenn $dL_x < 0$ (Kolben wird gedrückt), leisten wir die Arbeit

$$đW = \underbrace{-F_x\, dL_x}_{>0} = -\underbrace{\frac{F_x}{A}}_{p} \cdot \underbrace{A\, dL_x}_{dV} = -p\, dV .$$

Ein Vergleich mit $đW = -\sum_j X_j\, dx_j$ mit $x_1 = V$ ergibt

$$\boxed{p = X_1 = -\overline{\frac{\partial E}{\partial V}} .}$$

Diese Formel bietet uns die Möglichkeit an, den Druck eines gegebenen Systems (d.h. mit bekannten p_i sowie E_i) theoretisch zu bestimmen.

Beispiele: (i) Druck eines einatomigen idealen Gases durch eine quantenmechanische Behandlung

Wir setzen das System in einem Volumen $V = L_x L_y L_z$, und variieren L_x. Wie auf Seiten 6,7:

$$\vec{p}_k = 2\pi\hbar \left(\frac{n_{kx}}{L_x}, \frac{n_{ky}}{L_y}, \frac{n_{kz}}{L_z} \right) , \quad \vec{n}_k = (n_{kx}, n_{ky}, n_{kz}) \in \mathbb{Z}^3 ,$$

$$E_i = \sum_{k=1}^{N} \underbrace{\frac{(2\pi\hbar)^2}{2m} \left(\frac{n_{kx}^2}{L_x^2} + \frac{n_{ky}^2}{L_y^2} + \frac{n_{kz}^2}{L_z^2} \right)}_{=: \epsilon_k \; = \text{ Energie des Teilchens } k} .$$

Die Variation bzgl. L_x ergibt

$$\frac{\partial E_i}{\partial L_x} = \sum_{k=1}^{N} \frac{\partial \epsilon_k}{\partial L_x} = \sum_{k=1}^{N} \frac{(2\pi\hbar)^2}{2m} \left(-\frac{2 n_{kx}^2}{L_x^3} \right)$$

Jetzt müssen wir mit den Wahrscheinlichkeiten p_i gewichten, und über i summieren. Hier kommt die Annahme des Gleichgewichts zum Tragen. Denn:

$$\sum_i p_i \sum_{k=1}^{N} (2\pi\hbar)^2 \frac{n_{kx}^2}{L_x^2} = \overline{p_x^2} = \frac{1}{3} \left(\overline{p_x^2} + \overline{p_y^2} + \overline{p_z^2} \right) = \frac{\overline{\vec{p}^2}}{3}$$

im Gleichgewicht muss das System invariant in Drehungen sein

$$\Rightarrow \overline{\frac{\partial E}{\partial L_x}} = -\frac{2}{3L_x} \bar{E} \approx -\frac{2}{3L_x} E \qquad (*)$$

$$\Rightarrow dW = -\frac{2}{3L_x} E \, dL_x = \underbrace{-\frac{2E}{3 L_x L_y L_z}}_{p} \underbrace{L_y L_z \, dL_x}_{dV}$$

$$\Rightarrow \boxed{p = \frac{2}{3} \frac{E}{V}} .$$

(ii) Druck eines Photonengases (d.h. von masselosen Teilchen)

Jetzt ist $\epsilon_k = \sqrt{\vec{p}_k^2 c^2} = 2\pi\hbar c \sqrt{\frac{n_{kx}^2}{L_x^2} + \frac{n_{ky}^2}{L_y^2} + \frac{n_{kz}^2}{L_z^2}}$,

und folglich $\displaystyle \frac{\partial \epsilon_k}{\partial L_x} = \frac{2\pi\hbar c}{2} \cdot \frac{-\frac{2 n_{kx}^2}{L_x^3}}{\sqrt{\frac{n_{kx}^2}{L_x^2} + \frac{n_{ky}^2}{L_y^2} + \frac{n_{kz}^2}{L_z^2}}}$.

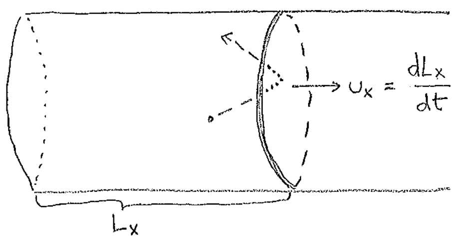
Summe über k, Gewichtung mit p_i, sowie Benutzung der Drehsymmetrie führt in diesem Fall zu

$$\overline{\frac{\partial E}{\partial L_x}} = -\frac{1}{3L_x} E ,$$

so dass wir letztendlich $\boxed{p = \frac{1}{3} \frac{E}{V}}$ erhalten.

(iii) Druck eines einatomigen idealen Gases durch eine klassische Behandlung.

Für die klassische Betrachtung setzen wir den Kolben mit einer kleinen Geschwindigkeit $u_x = \frac{dL_x}{dt}$ in Bewegung. Ein Teilchen mit Geschwindigkeit $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$ sei am Kolben reflektiert:



Im Ruhesystem des Kolbens (Σ') gilt

$$u_x' = 0, \qquad v_x'\big|_{\text{nachher}} = -v_x'\big|_{\text{vorher}} .$$

Im Laborsystem gilt (nach Galilei-Boost mit u_x)

$$v_x\big|_{\text{vorher}} = v_x' + u_x , \qquad v_x\big|_{\text{nachher}} = -v_x' + u_x .$$

Wir können jetzt v_x' eliminieren, und erhalten

$$v_x\big|_{\text{nachher}} = -v_x\big|_{\text{vorher}} + 2u_x .$$

Die Energie eines Teilchens wird geändert als

$$d\varepsilon = \varepsilon\big|_{\text{nachher}} - \varepsilon\big|_{\text{vorher}} = \frac{m}{2}\left\{(-v_x + 2u_x)^2 - v_x^2\right\}$$
$$= -2m v_x u_x + O(u_x^2) .$$

Das mittlere Zeitintervall zwischen Stössen ist

$$dt = \frac{2L_x}{v_x} .$$

Damit erhalten wir

$$dL_x = u_x dt = \frac{2L_x u_x}{v_x} \quad \Leftrightarrow \quad u_x = \frac{v_x \, dL_x}{2L_x} ,$$

und folglich

$$d\varepsilon = -m v_x^2 \frac{dL_x}{L_x} + O(u_x^2) .$$

Jetzt summieren wir über alle Teilchen ($\varepsilon \to E$) und benutzen wieder die Drehsymmetrie ($v_x^2 \to \frac{\overline{v^2}}{3}$), wobei wir die Beziehung

$$dE = -\frac{2}{3} E \frac{dL_x}{L_x}$$

erhalten. Dies ist äquivalent zu Gleichung (*) auf Seite 11 und führt zum selben Ergebnis.

——— o ———