

Kapitel 1

Zustands- und Prozessgrößen

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik – die Erhaltung der Energie – wird in der Thermodynamik gerne in folgender Form zum Ausdruck gebracht:

$$dU = \delta Q - \delta W. \quad (1.1)$$

Physikalisch bedeuten dU eine „infinitesimale“ Änderung der inneren Energie eines Systems, δQ die dem System zugeflossene Wärme und δW die vom System an der Umgebung geleistete Arbeit. Die Gleichung besagt somit, dass eine Änderung der inneren Energie eines Systems nur durch einen Fluss an Energie in oder aus dem System erfolgen kann – in diesem Sinne handelt es sich um eine Kontinuitätsgleichung für die Energie; Energie kann innerhalb eines Systems weder erzeugt noch vernichtet werden – und dass dieser Energiefluss auf zwei Weisen erfolgen kann: als Wärme oder in Form von Arbeit, die makroskopisch kontrolliert werden kann.

Diese Formulierung des ersten Hauptsatzes wirft zwei Fragen auf:

1. Weshalb verwendet man das Symbol d bei der inneren Energie U und das Symbol δ bei der Wärme und der Arbeit (manchmal findet man auch das Symbol \bar{d} oder andere Bezeichnungen)? Worin besteht der Unterschied bzw. was soll damit zum Ausdruck gebracht werden?
2. Wie kann man den Wärmefluss von dem Fluss an Arbeit unterscheiden, bzw. wie sind diese beiden Größen genau definiert?

Die Beantwortung der ersten Frage wird uns in Abschnitt 1.2 zunächst auf den Unterschied zwischen Zustands- und Prozessgrößen führen und wir werden erläutern, weshalb es sich bei Gl. 1.1 um eine Gleichung zwischen Prozessgrößen handelt. Diese Prozessgrößen (mathematisch handelt es sich um 1-Formen) können das Differential einer Zustandsgröße sein, d.h. einer Funktion auf dem Raum der Gleichgewichtszustände (in diesem Fall verwenden wir das Symbol d), oder auch Felder, die sich nicht als Gradient bzw. Differential einer Zustandsgröße ausdrücken lassen und die man an einem Gleichgewichtszustand nicht messen kann (in diesem Fall verwenden wir das Symbol δ). Mathematisch orientierte Lehrbücher bzw. Texte (z.B. [1, 2]) legen Wert darauf, dass es sich hierbei nicht um „infinitesimale“ Größen handelt, sondern um lineare Abbildungen (Formen), die endliche Werte annehmen (und sie vermeiden daher die Symbole d und δ). Das führt auf die Frage, weshalb das anschauliche Bild von „kleinen Größen“ trotzdem nicht falsch zu sein scheint und wie sich dieses Bild mit der mathematischen Vorstellung von 1-Formen verträgt.

1.1 Die Mannigfaltigkeit der Gleichgewichtszustände

Die Thermodynamik beschäftigt sich mit sogenannten Gleichgewichtszuständen sowie den Übergängen zwischen Gleichgewichtszuständen. Dabei ist ein *Gleichgewichtszustand* ein Zustand, der sich bei einem System nach ausreichend langer Zeit einstellt und bei dem sich makroskopisch beobachtbare Kenngrößen des Systems (Volumen, Druck, Temperatur, Stoffmengen, etc.) nicht mehr ändern. Das setzt voraus, dass das System entweder vollkommen abgeschlossen ist oder aber in Kontakt mit einer Umgebung steht, die selbst keinen Veränderungen unterliegt. Solche Gleichgewichtszustände lassen sich meist durch wenige (endlich viele) Kenngrößen charakterisieren, wobei diese Kenngrößen nicht unabhängig voneinander sind, sondern durch sogenannte *Zustandsgleichungen* verknüpft sind. Man kann nun einen maximalen Satz von unabhängigen Kenngrößen zur Charakterisierung der Zustände heranziehen, z.B. Druck, Volumen und Stoffmenge bei einem idealen Gas. Diese bezeichnet man auch manchmal als *Arbeitskoordinaten*. Die Temperatur ist dann eine abhängige Kenngröße, die über die thermische Zustandsgleichung (z.B. die ideale Gasgleichung $pV = nRT$; p Druck, V Volumen, n Stoffmenge in Mol, R Gaskonstante und T Temperatur) mit den unabhängigen Größen verknüpft ist. Auch die Energie eines idealen Gases lässt sich durch diese Größen ausdrücken: $E = \frac{3}{2}pV$.

Für manche formalen Überlegungen (z.B. zu Gl. 1.1) ist es sinnvoll, die Energie zu den unabhängigen Kenngrößen zu zählen, ebenso wie das Volumen und die Stoffmenge (entweder ausgedrückt durch die Teilchenzahlen N_i bei verschiedenen durch i nummerierten Stoffarten oder aber ausgedrückt durch die Molzahl $n_i = N_i/N_A$, wobei $N_A = 6,022\,140\,76 \cdot 10^{23}$ die Avogadro-Zahl ist) sowie andere Größen, mit denen wir die von dem System (in welcher Form auch immer) geleistete Arbeit kontrollieren (mehr dazu in Abschnitt 1.4). Bei einem mechanischen System wäre die Energie dann eine abhängige Größe, doch da in der Thermodynamik noch die Zustandsgröße Temperatur hinzukommt (die man nicht zu den Arbeitskoordinaten zählen würde), wird die Energie zu einer unabhängigen Größe.

Wir stellen uns nun die Menge aller Gleichgewichtszustände als eine Mannigfaltigkeit M vor. Das bedeutet, wir können Gleichgewichtszustände $p \in M$ durch Koordinaten $p \simeq (x_1(p), \dots, x_n(p))$ charakterisieren (x_i sind die oben erwähnten Arbeitskoordinaten bzw. unabhängigen Kenngrößen) und wir können diese Koordinaten über bestimmte Bereiche hinweg stetig variieren und beschreiben damit sinnvolle und ebenfalls stetig verbundene Gleichgewichtszustände eines Systems.¹

Unter einem *quasistationären Prozess* versteht man einen Weg auf der Mannigfaltigkeit der Gleichgewichtszustände, d.h. eine Abbildung $\gamma : [0,1] \rightarrow M$, meist ausgedrückt durch die Koordinaten $\gamma : t \mapsto \mathbf{x}(t) = (x_1(t), \dots, x_n(t))$. Der Parameter t muss nicht unbedingt die Zeit bedeuten. Damit sich ein solcher Prozess tatsächlich auf der Mannigfaltigkeit der Gleichgewichtszustände beschreiben lässt, muss sich das System zu jedem Zeitpunkt in einem Gleichgewichtszustand befinden, was wiederum bedeutet, dass dieser Prozess „unendlich langsam“ verlaufen muss (daher quasistationär).

1.2 Zustands- und Prozessgrößen

Knapp zusammengefasst kann man sagen: *Zustandsgrößen* sind physikalische Größen, die in einem Gleichgewichtszustand einen bestimmten Wert haben, der sich experimentell an diesem Gleichgewichtszustand messen lässt. *Prozessgrößen* lassen sich nur einem Prozess bzw. dem Übergang von einem Gleichgewichtszustand zu einem benachbarten Gleichgewichtszustand zuschreiben. Dies wird im Folgenden genauer erläutert.

¹Wie immer in der Physik verlangen wir auch die für alle Operationen notwendigen Ableitbarkeitsbedingungen. Das ist gelegentlich bei Phasenübergängen nicht der Fall.

Zustandsgrößen sind Funktionen $f : M \rightarrow \mathbb{R}$ auf der Mannigfaltigkeit M der Gleichgewichtszustände. Das bedeutet, wenn ein bestimmter Gleichgewichtszustand $p \in M$ vorliegt, können wir den Wert einer Zustandsgröße in diesem Zustand messen. Dazu muss nichts über die Vergangenheit des Systems oder darüber, wie es in den Gleichgewichtszustand gekommen ist, bekannt sein. Beispiele sind die genannten Kenngrößen Energie, Temperatur, Druck, Volumen, Stoffmengen, etc. Solche Funktionen auf einer Mannigfaltigkeit bezeichnet man auch als 0-Formen. Die oben erwähnten Arbeitskoordinaten auf der Mannigfaltigkeit sind natürlich ebenfalls Zustandsgrößen.

Da wir die Mannigfaltigkeit lokal durch Koordinaten beschreiben, erhalten wir zu jeder Funktion $f : M \rightarrow \mathbb{R}$ auch eine Funktion $\hat{f} : U \subset \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$, indem wir den Punkt $p \in M$ durch seine Koordinaten $(x_1(p), \dots, x_n(p)) \in \mathbb{R}^n$ ausdrücken: $\hat{f}(x_1(p), \dots, x_n(p)) = f(p)$. Dies wären im allgemeinsten Sinn die Zustandsgleichungen, bei denen die Größe f mit den Arbeitskoordinaten in Verbindung gesetzt wird. Auch wenn es gelegentlich zu Missverständnissen führt werde ich im Folgenden \hat{f} mit f identifizieren. Allerdings muss immer angegeben werden, welches Koordinatensystem man verwendet, da es sich bei verschiedenen Koordinatensystemen jeweils um andere Funktionsvorschriften für dieselbe Funktion auf der Mannigfaltigkeit handelt.

Von einer Funktion $f : M \rightarrow \mathbb{R}$ kann man angeben, wie sich f verändert, wenn man sie entlang eines Weges $\gamma : [0,1] \rightarrow M$ auf der Mannigfaltigkeit M verfolgt. Lokal bestimmt man dazu die Richtungsableitungen der Funktion bzw. genauer den Gradienten. Während man in der Physik häufig $\vec{\nabla} f(\mathbf{x})$ schreibt, verwendet man in der Analysis gerne die Schreibweise $df(\mathbf{x})$. Streng genommen ist der Gradient einer Funktion an einer Stelle \mathbf{x} eine lineare Abbildung, die auf einen Vektor anzuwenden ist. Das erkennt man an der Definition: $f(\mathbf{x} + \mathbf{h}) = f(\mathbf{x}) + df(\mathbf{x})(\mathbf{h}) + o(|\mathbf{h}|)$, wobei $df(\mathbf{x})(\mathbf{h})$ den Gradienten von f an der Stelle \mathbf{x} , angewandt auf den Vektor \mathbf{h} , bezeichnet.

Zur Notation: Der Gradient bzw. das Differential df hängt von zwei Argumenten ab, die vollkommen unterschiedliche Bedeutung haben: Zum einen handelt es sich um ein Feld, das von dem Punkt \mathbf{x} auf der Mannigfaltigkeit abhängt. Zum anderen wird dieses Feld an einer Stelle \mathbf{x} auf einen Vektor \mathbf{h} aus dem Tangentialraum an die Mannigfaltigkeit am Punkt \mathbf{x} angewandt. Diese Abbildung ist linear und kennzeichnet $df(\mathbf{x})$ als Element des Dualraums dieses Tangentialraums (des sogenannten Kotangentialraums). Da die Notation $df(\mathbf{x})(\mathbf{h})$ gelegentlich zu Verwirrung führt und der Eindruck entsteht, hier würden \mathbf{x} und \mathbf{h} multipliziert, kennzeichne ich den Ort dieser Abbildung als Index, d.h. ich schreibe $df(\mathbf{x})(\mathbf{h})$.

In der Physik bestimmt man den Wert einer Zustandsgröße (z.B. der thermodynamischen Entropie) gelegentlich dadurch, dass man einen Referenzzustand \mathbf{x}_0 definiert, für den man den Wert der Zustandsgröße willkürlich festsetzt, und nun den Zuwachs bzw. die Abnahme dieser Größe entlang eines Prozesses, also entlang eines Weges (hier ausgedrückt in den Koordinaten $\gamma : [0,1] \rightarrow \mathbb{R}$ mit $t \mapsto \mathbf{t} = (x_1(t), \dots, x_n(t))$) auf der Mannigfaltigkeit der Gleichgewichtszustände integriert. Man erhält dann den Wert der Zustandsgröße f an der Stelle \mathbf{x} durch:

$$f(\mathbf{x}) - f(\mathbf{x}_0) = \int_{\gamma} df = \int_0^1 df(\mathbf{x}(t)) \left(\frac{d\mathbf{x}(t)}{dt} \right) dt, \quad (1.2)$$

wobei $\mathbf{x} = \mathbf{x}(1)$ und $\mathbf{x}_0 = \mathbf{x}(0)$ den End- und Anfangspunkt des Weges bezeichnen.

Der rechte Ausdruck in Gl. 1.2 ist ganz allgemein unabhängig von der Parametrisierung des Weges und er hängt in diesem Fall auch nicht von dem Weg γ auf der Mannigfaltigkeit ab. Der mittlere Ausdruck ist dabei über den rechten Ausdruck definiert (und $df(\mathbf{x}(t)) \left(\frac{d\mathbf{x}(t)}{dt} \right)$ bezeichnet die Anwendung des Gradienten auf den Tangentialvektor $\frac{d\mathbf{x}(t)}{dt}$ an den Weg an der Stelle $\mathbf{x}(t)$). Ausgeschrieben in Komponenten bedeutet dies

$$\int_{\gamma} df = \int_0^1 \sum_{i=1}^n \frac{\partial f(\mathbf{x}(t))}{\partial x_i} \frac{dx_i(t)}{dt} dt. \quad (1.3)$$

Dass die linke Seite von Gl. 1.2 einfach durch die Differenz der Funktionswerte gegeben ist, liegt daran, dass das Integral über den Gradienten einer Funktion nicht vom Weg sondern nur von den Endpunkten abhängt.

Bei $df(\mathbf{x})$ handelt es sich um eine 1-Form, d.h. um ein Feld linearer Abbildungen. An jedem Punkt \mathbf{x} der Mannigfaltigkeit der Gleichgewichtszustände ist eine lineare Abbildung definiert (hier der Gradient von f), die einem Tangentialvektor an diesem Punkt (hier der Geschwindigkeit $\dot{\mathbf{x}}$, mit der der Weg an diesem Punkt durchlaufen wird) eine Zahl zuordnet. In der Thermodynamik spricht man in diesem Zusammenhang auch manchmal von einer *Prozessgröße*.

Allgemein ist eine Prozessgröße eine solche 1-Form, d.h. ein Feld linearer Abbildungen. In der Mathematik spricht man auch schon mal von einem Schnitt im Kotangentenbündel. Ein **Vektorbündel** ist dabei eine Mannigfaltigkeit, für die an jedem Punkt noch ein Vektorraum definiert ist – hier der Tangentenraum, also die Menge aller Tangentialvektoren an einem Punkt \mathbf{x} . Ein Kotangentenbündel ist das Bündel, das der Mannigfaltigkeit an jedem Punkt den Dualraum des Tangentenraums (die Menge der linearen Abbildungen vom Tangentenraum in die reellen Zahlen) zuordnet. Und „Schnitt“ bezeichnet allgemein ein Feld, bei dem jedem Punkt der Mannigfaltigkeit ein Element des Vektorraums an diesem Punkt zugeordnet wird.

Die 1-Form df – das totale Differential – zu einer Zustandsgröße f (also einer 0-Form) ist eine spezielle 1-Form. In Koordinaten ausgedrückt lautet sie:

$$df(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^n \frac{\partial f(\mathbf{x})}{\partial x_i} dx_i = \frac{\partial f(\mathbf{x})}{\partial x_1} dx_1 + \dots + \frac{\partial f(\mathbf{x})}{\partial x_n} dx_n. \quad (1.4)$$

Allerdings sollten in dieser Gleichung die Differentiale dx_i nicht als „infinitesimale Inkremente“ interpretiert werden, sondern als die Basisvektoren im Raum der linearen Abbildungen, wobei dx_i angewandt auf einen Vektor dessen i -te Komponente ergibt:

$$dx_i(\mathbf{h}) = h_i. \quad (1.5)$$

Ganz allgemein hat eine 1-Form die Gestalt:

$$\omega(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^n \omega_i(\mathbf{x}) dx_i = \omega_1(\mathbf{x}) dx_1 + \dots + \omega_n(\mathbf{x}) dx_n \quad (1.6)$$

und die Anwendung beispielsweise auf einen Tangentialvektor an eine Kurve lautet:

$$\omega(\mathbf{x})(\dot{\mathbf{x}}) = \sum_{i=1}^n \omega_i(\mathbf{x}) \frac{dx_i(t)}{dt}. \quad (1.7)$$

Eine 1-Form kann man immer entlang eines Weges integrieren und auch in diesem Fall ist das Ergebnis unabhängig von der Parametrisierung des Weges, wird aber im Allgemeinen von dem Weg γ abhängen:

$$\int_{\gamma} \omega = \int_0^1 \omega_{(\mathbf{x}(t))}(\dot{\mathbf{x}}(t)) dt, \quad (1.8)$$

Hierbei bedeutet $\omega_{(\mathbf{x}(t))}(\dot{\mathbf{x}}(t))$ wieder, dass die 1-Form $\omega_{(\mathbf{x}(t))}$ an der Stelle $\mathbf{x}(t)$ auf den Tangentialvektor $\dot{\mathbf{x}}(t)$ an dieser Stelle anzuwenden ist. Ein solches Integral kann durchaus vom Weg abhängen. Nur in dem Spezialfall, dass es sich bei der 1-Form um das Differential einer 0-Form handelt, ist das Integral wegunabhängig und nur eine Funktion von Anfangs- und Endpunkt. Wenn sich eine 1-Form als Differential einer 0-Form schreiben lässt, wenn also $\omega(\mathbf{x}) = df(\mathbf{x})$ (oder kurz $\omega = df$) gilt, bezeichnet man ω als *exakt*. Die notwendige (und in einem einfach zusammenhängenden Gebiet auch hinreichende) Bedingung dafür lautet:

$$\frac{\partial \omega_i(\mathbf{x})}{\partial x_j} = \frac{\partial \omega_j(\mathbf{x})}{\partial x_i} \quad \forall i, j. \quad (1.9)$$

Im \mathbb{R}^3 bezeichnet man diese Bedingung als „rotationsfrei“. Für ein rotationsfreies Feld ist bekannt, dass es sich (in einem einfach zusammenhängenden Gebiet) als Gradient einer Funktion schreiben lässt, und aus der Mechanik ist bekannt, dass das Wegintegral über ein rotationsfreies Feld nicht vom Weg sondern nur vom Anfangs- und Endpunkt abhängt.

Nun können wir auch sagen, wie die Terme in der Gleichung für die Energieerhaltung,

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (1.10)$$

zu interpretieren sind: Bei allen drei Termen handelt es sich um Prozessgrößen, also 1-Formen. Sie sind über einen Weg zu integrieren und ergeben dann jeweils (für dU) die entlang des Prozesses (Weges) in das System geflossene Gesamtenergie, (für δQ) die bei diesem Prozess in das System geflossene Wärmemenge und (für δW) die bei diesem Prozess von dem System an der Umgebung geleistete Arbeit. Die innere Energie U ist eine Zustandsgröße und ihr totales Differential ist eine exakte 1-Form, daher schreibt man hier dU . Die Wärme und die Arbeit sind aber keine exakten 1-Formen, d.h. es gibt keine Zustandsgröße zur Wärme oder zur Arbeit; δQ und δW bezeichnen keine Differenzen von etwas. Trotzdem sind es 1-Formen und können für einen Prozess bestimmt werden sofern dieser Prozess einen Weg im Raum der Gleichgewichtszustände beschreibt. Um diesen Unterschied auszudrücken, schreibt man δ anstatt d .

1.3 Ein anschauliches Beispiel

Das folgende Beispiel dient der Veranschaulichung des Unterschieds zwischen einer Zustands- und einer Prozessgröße sowie zwischen einer exakten 1-Form und einer 1-Form, die nicht exakt ist, die sich also nicht als Differential einer Zustandsgröße schreiben lässt.

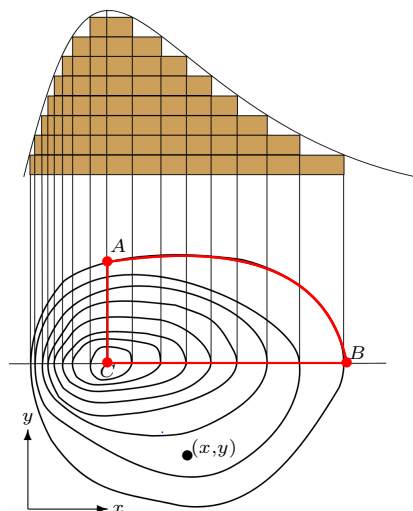


Abbildung 1.1: Eine Karte mit Höhenlinien und die Frontalansicht der zugehörigen Landschaft (aus [3]). Eingetragen in rot ist ein Rundweg ($A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$) von der Ebene auf die Spitze (C) des Berges. Jeder Punkt (x,y) auf dieser Karte hat eine wohl definierte Höhe – die Höhe ist eine „Zustandsgröße“. Ob man über einen horizontalen Weg oder einen vertikalen Weg zu einem Punkt (z.B. C) gelangt ist, lässt sich dem Punkt aber nicht ansehen.

Wir betrachten ein zweidimensionales Gelände, also eine Fläche mit unterschiedlichen Höhen (siehe Abb. 1.1). Die Höhe H eines Punktes $\mathbf{x} = (x,y)$ ist eine „Zustandsgröße“, d.h., wenn der Punkt \mathbf{x} (z.B. sein Längen- und Breitengrad auf der Erde) bekannt ist, können wir die Höhe $H(\mathbf{x})$ an diesem Punkt aus der Karte ablesen.

Diese Höhe kann sich auf zwei Weisen (oder Linearkombinationen davon) ändern: Durch einen Schritt in Ost-West-Richtung (x -Achse) oder durch einen Schritt in Nord-Süd-Richtung (y -Achse). In Analogie zu Gl. 1.1 schreiben wir:

$$dH = \delta X + \delta Y. \quad (1.11)$$

Hierbei bezeichnet δX eine Höhenänderung entlang der x -Richtung und δY eine Höhenänderung entlang der y -Richtung. Es gibt keine Zustandsgröße zu δX oder δY und man kann einem Punkt \mathbf{x} auch nicht „ansetzen“, ob man über einen Weg entlang der x -Achse oder entlang der y -Achse dorthin gelang ist. Trotzdem kann man jede Höhenänderung dH (diese erfolgt entlang eines Weges) in einen Anteil entlang der x - und einen Anteil entlang der y -Achse zerlegen.

Allgemein gilt für das totale Differential der Höhe:

$$dH = \frac{\partial H}{\partial x} dx + \frac{\partial H}{\partial y} dy. \quad (1.12)$$

Diese Größe ist eine Prozessgröße. Man kann sie entlang eines Weges $\gamma : t \mapsto (x(t), y(t))$ integrieren und erhält so:

$$H(x, y) - H(x_0, y_0) = \int_{\gamma} dH = \int_0^1 \left(\frac{\partial H}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial H}{\partial y} \frac{dy}{dt} \right) dt, \quad (1.13)$$

wobei (x_0, y_0) der Startpunkt des Weges und (x, y) der Endpunkt des Weges sein sollen. Man beachte, dass

$$\left(\frac{\partial H}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial H}{\partial y} \frac{dy}{dt} \right) = \nabla H \cdot \frac{d\mathbf{x}}{dt}. \quad (1.14)$$

Die Größen x und y , also die Koordinaten eines Punktes, sind ebenfalls Zustandsgrößen für einen Punkt $\vec{x} = (x, y)$. Die Größen

$$\delta X = \frac{\partial H}{\partial x} dx \quad \text{und} \quad \delta Y = \frac{\partial H}{\partial y} dy \quad (1.15)$$

sind jedoch reine „Prozessgrößen“, d.h., sie sind nur entlang bestimmter Wege definiert (einmal entlang Wege in Ost-West-Richtung und einmal entlang Wege in Nord-Süd-Richtung). Offenbar sind dx und dy die Differentiale der Zustandsgrößen zu den Koordinatenfunktionen $\pi_x(\vec{x}) = x$ und $\pi_y(\vec{x}) = y$. Bei einer konsistenten Notation sollte man daher besser $d\pi_x$ statt dx und $d\pi_y$ statt dy schreiben (siehe auch [2] zum Formalismus der Differentialformen in der Thermodynamik).

1.4 Der Unterschied zwischen Arbeit und Wärme

Meist wird in der Thermodynamik angenommen, dass die Aufteilung einer Änderung der inneren Energie in einen Anteil „Arbeit“ und einen Anteil „Wärme“ eindeutig vorgenommen werden kann. Doch ein Blick auf die statistische Mechanik, die der Thermodynamik zugrunde liegt, zeigt, dass diese Aufteilung nicht ganz so selbstverständlich ist.

Die innere Energie U ist ein Erwartungswert: Es ist der Erwartungswert der Energie für ein statistisches Ensemble. Ein statistisches Ensemble ist definiert durch die möglichen Mikrozustände i , die es einnehmen kann, sowie durch eine Wahrscheinlichkeitsverteilung $\{p_i\}$, mit der ein bestimmter Mikrozustand i angenommen wird. Um welches Ensemble es sich handelt und damit um welche Wahrscheinlichkeitsverteilung $\{p_i\}$ hängt davon ab, welche Parameter an einem System wir kontrollieren bzw. beobachten möchten.

Die beiden gängigen Ensembles in der Physik sind die mikrokanonische Gesamtheit und die kanonische Gesamtheit. In der mikrokanonischen Gesamtheit kontrollieren wir die Gesamtenergie des Systems (die Wände erlauben keinerlei Austausch von Energie mit der Umgebung), das Volumen des Systems (die Wände sind starr), die Stoffmengen (die Wände lassen keinerlei Form von Materie hindurch) sowie eventuell weitere Größen. In diesem Fall ist die innere Energie U gleich der Energie E , die jedem einzelnen Mikrozustand zukommt und jeder mögliche Mikrozustand hat dieselbe Wahrscheinlichkeit $p_i = 1/|\Omega|$, wobei Ω die Menge der möglichen Mikrozustände zu den vorgegebenen Bedingungen (feste Energie, festes Volumen, feste Teilchenzahl, etc.) bezeichnet.

Die zweite gängige Gesamtheit ist die kanonische Gesamtheit, bei der das System einen „thermischen“ Energieaustausch mit der Umgebung haben kann, jedoch sind das Volumen und die Teilchenzahl bzw. die Stoffmengen fest. In diesem Fall ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung $\{p_i\}$ durch die Boltzmann-Verteilung gegeben: $p_i = \frac{1}{Z} \exp(-\beta E_i)$, d.h., die Wahrscheinlichkeit, mit der ein bestimmter Mikrozustand mit der Energie E_i in dem Ensemble vertreten ist, ist proportional zum Boltzmann-Faktor, wobei die Zustandssumme $Z = \sum_i \exp(-\beta E_i)$ die Wahrscheinlichkeiten normiert. $\beta = 1/k_B T$ ist gleich dem Inversen der Boltzmann-Konstanten k_B und der absoluten Temperatur T .

In jedem Ensemble ist die Energie E_i eines erlaubten Zustands i eine Funktion der kontrollierten Parameter (Volumen V oder Druck p , Gesamtenergie E oder Temperatur T , Stoffmengen n_i oder chemische Potentiale μ_i , äußere Felder, etc.), Alles, was nicht kontrolliert wird, steckt in der Wahrscheinlichkeitsverteilung $\{p_i\}$, die somit ebenfalls von den kontrollierten Parametern abhängt. Die innere Energie U ist gegeben durch

$$U = \sum_i E_i p_i, \quad (1.16)$$

wobei die Summe über alle zulässigen Mikrozustände i läuft und E_i die Energie dieses Mikrozustands ist.

Eine Änderung von U ist prinzipiell auf zwei Weisen möglich:

$$dU = \sum_i dE_i p_i + \sum_i E_i dp_i = -\delta W + \delta Q. \quad (1.17)$$

Der erste Term, den wir als Arbeit interpretieren, beruht auf einer Änderung der Energie E_i der Mikrozustände, weil die kontrollierten Parameter geändert wurden. Der zweite Term, den wir als Wärme interpretieren, beruht auf einer Änderung der Wahrscheinlichkeitsverteilung $\{p_i\}$, die möglicherweise mit einer Änderung dieser Parameter einhergeht. Die Aufteilung einer Änderung der inneren Energie in Arbeit und Wärme hängt somit entscheidend davon ab, welche Parameter wir beobachten bzw. kontrollieren. Straumann schreibt dazu: „Darum ist die Wärme, und damit die Entropie [...], in der statistischen Mechanik streng genommen immer nur relativ zu einem makroskopischen Beobachter definiert.“ ([2], Fußnote S. 21).

In der Thermodynamik können wir den Begriff der Arbeit nur definieren, wenn wir wissen, was „adiabatische Wände“ sind, d.h., was „thermisch abgeschlossen“ bedeutet. Ein adiabatischer Kolben repräsentiert eine Wand, bei der das Volumen eines Systems sich ändern kann (es kann beispielsweise an ein Druckbad angekoppelt werden), aber trotzdem wird keine Wärme ausgetauscht. Ist die geleistete Arbeit W entlang eines Weges bekannt und ist bekannt, wie sich die Gesamtenergie U bei diesem Prozess geändert hat (ΔU), so definiert man die bei diesem Prozess geflossene Wärme als $Q = \Delta U - W$.

1.5 1-Formen und „infinitesimale Inkremente“

In der Physik interpretiert man die Differentiale in Gl. 1.4 oder in Gl. 1.6 gerne als „sehr kleine“ (infinitesimale) Differenzen oder Inkremente. In diesem Abschnitt soll beschrieben werden, inwiefern diese Vorstellung mit den bisherigen Überlegungen zu 1-Formen als lineare Abbildungen verträglich ist.

Wir betrachten einen Punkt p auf der Mannigfaltigkeit der Gleichgewichtszustände, beschrieben durch seine Koordinaten $\mathbf{x}(p) = (x_1(p), \dots, x_n(p))$, sowie einen Tangentialvektor \mathbf{v} (eine „Geschwindigkeit“) an diesem Punkt (ausgedrückt durch die lokalen Koordinaten). Zu diesen beiden Größen betrachten wir einen Weg $\mathbf{x}(t)$ auf der Mannigfaltigkeit, der in den lokalen Koordinaten um

den Punkt p durch $\mathbf{x}(t) = \mathbf{x}(p) + \mathbf{v}t$ gegeben ist, wobei $t \in [0, \Delta t]$. Das bedeutet, dieser Weg ist nur sehr kurz und führt von p zu einem Nachbarpunkt p' , der die Koordinaten $\mathbf{x}(p') = \mathbf{x}(p) + \mathbf{v}\Delta t$ hat. Wir bezeichnen mit $\Delta\mathbf{x}(p) = \mathbf{v}\Delta t$ ein (endliches) „Inkrement“ in den Koordinaten. Dann gilt für eine 1-Form $\omega_{(\mathbf{x})}$, integriert entlang dieses Weges:

$$\delta\Omega = \int_0^{\Delta t} \omega_{(\mathbf{x}(t))}(\mathbf{v}) dt \approx \omega_{(\mathbf{x}(p))}(\mathbf{v}) \Delta t = \sum_{i=1}^n \omega_i(\mathbf{x}) \Delta x_i. \quad (1.18)$$

Für Prozesse, die durch sehr kurze Wege zwischen zwei eng benachbarten Gleichgewichtszuständen beschrieben werden, ist die Darstellung durch „kleine endliche Inkremente“ also durchaus sinnvoll. Allerdings sollte man sich bewusst sein, dass im Allgemeinen $\delta\Omega$ keine Änderung oder Differenz einer in einer Umgebung von p wohl definierten Funktion darstellt, sondern lediglich eine kleine Zahl ist, die einem Weg von dem Gleichgewichtszustand p zu seinem benachbarten Gleichgewichtszustand p' zugeordnet werden kann. Lediglich wenn $\omega_{(\mathbf{x})}$ eine exakte 1-Form ist, kann man $\delta\Omega = \Delta\Omega$ als Differenz von einer Funktion Ω auffassen.

Literaturverzeichnis

- [1] Jauch, Josef-Maria; *Analytical Thermodynamics. Part I. Thermostatistics – General Theory*; Foundations of Physics, Vol. 5, No. 1 (1975) 111–132.
- [2] Straumann, Norbert; *Thermodynamik*; Lecture Notes in Physics 265; Springer-Verlag 1986.
- [3] Wikipedia „Höhenlinie“ bzw. „contour line“. https://en.wikipedia.org/wiki/Contour_line (aufgerufen am 13.02.2024).

Anmerkungen

Vektorbündel

Ein Vektorbündel (M, B, π, V) ist eine Mannigfaltigkeit M sowie eine sogenannte Basismannigfaltigkeit B mit einer Projektion $\pi : M \rightarrow B$, die jedem Punkt $p \in M$ eindeutig einen Punkt $\pi(p) \in B$ zuordnet, sodass das Urbild $\pi^{-1}(b)$ für jeden Punkt $b \in B$ isomorph ist zu dem Vektorraum V , also $\pi^{-1}(b) \simeq V, \forall b \in B$. Lokal, in einer offenen Umgebung U eines Punktes b der Basismannigfaltigkeit, ist ein Vektorbündel isomorph zu $U \times V$.