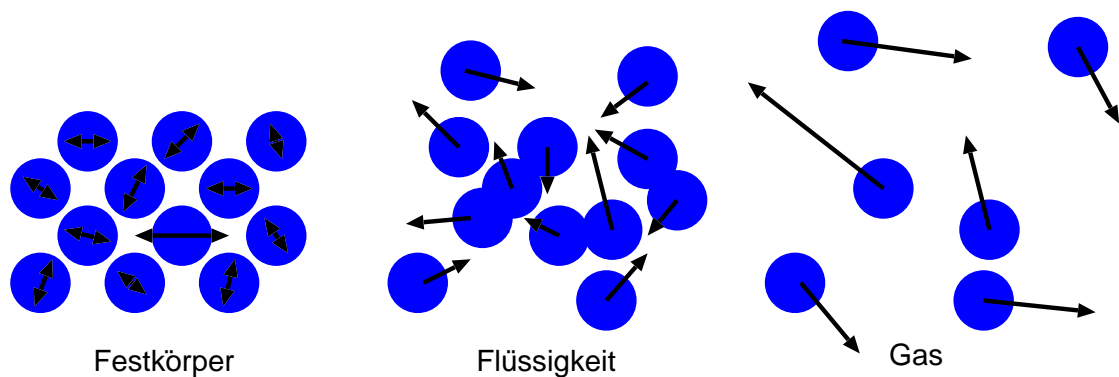


Physik I: Thermodynamik

Peter Widerin
peter.widerin@fhv.at



Prüfungsbedingung:

- 100 Punkte insgesamt
- 20 Punkte können während des Semesters durch Abgabe von Übungsbeispielen erworben werden (jeweils vor den Seminarterminen am 11.11., 13.01.)
- 80 Punkte für Theorie und Beispiele bei der zweistündigen schriftlichen Prüfung am 27.01.2025
- Erlaubte Hilfsmittel: Taschenrechner

Literatur:

- Douglas C. Giancoli, *Physik, Lehr- und Übungsbuch* (Pearson, München 2019)
- David Halliday, Robert Resnick, Jearl Walker, *Physik, Bachelor Edition* (Wiley-VCH, Weinheim 2013)
- Dieter Meschede, *Gerthsen Physik* (Springer, Berlin 2015)
- Richard P. Feynman, *The Feynman lectures on physics, Vol.1 and Vol 2* (Basic Books, New York 2011)
- Paul A. Tipler, Gene Mosca, *Physik* (Spektrum, Heidelberg 2014)

0 – Inhaltsverzeichnis**Inhalt**

0 – Inhaltsverzeichnis	2
1 – Einleitung	3
1.1 – Thermodynamische Grundbegriffe (phänomenologische Thermodynamik)	3
1.2 – Kinetische Gastheorie (statistische Mechanik)	5
2 – Phänomenologische Thermodynamik	8
2.1 – Zustandsgleichung des idealen Gases	8
2.2 – Reale Gase	10
2.3 – Wärme	13
2.4 – Erster Hauptsatz der Thermodynamik	17
2.5 – Zustandsänderungen für ideale Gase	19
2.6 – Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik	21
2.7 – Reversible Kreisprozesse	23
2.8 – Entropie	26
2.9 – Dritter Hauptsatz der Thermodynamik	28
3 – Statistische Mechanik	29
3.1 – Maxwell-Boltzmann-Verteilung	29
3.2 – Entropie und Wahrscheinlichkeit	32
3.3 – Maxwell-Boltzmann Statistik	34
3.4 – Bose-Einstein Statistik	37
3.5 – Hohlraumstrahlung	38
3.6 – Fermi-Dirac Statistik	39
3.7 – Fermi Energie	40
3.8 – Vergleich von Maxwell-Boltzmann, Bose-Einstein und Fermi-Dirac Verteilung	41
4 – Transportphänomene	42
4.1 – Mittlere Stoßzeit	42
4.2 – Relaxationsgleichung	43
4.3 – Mittlere freie Weglänge	44
4.4 – Diffusion	44
4.5 – Wärmetransport	45

1 – Einleitung

Ein Liter Luft bei Raumtemperatur und Normaldruck stellt ein System mit ca. 2.7×10^{22} Teilchen dar. Die Berechnung des Vielteilchensystems mittels Newton'scher Bewegungsgleichung für jedes Teilchen übersteigt die Rechenleistung moderner Großrechner bei Weitem. In der **Thermodynamik** werden diese Systeme daher entweder mithilfe makroskopischer Größen (**phänomenologische Theorie der Wärme**) oder über mikroskopische Größen (**statistische Mechanik**) beschrieben. Für die Beschreibung des makroskopischen Zustandes im Gleichgewicht (genannt **Makrozustand**) werden nur wenige Variable benötigt, die sich im Rahmen der statistischen Mechanik auf statistische Aussagen über die möglichen mikroskopischen Zustände (genannt **Mikrozustand**) zurückführen lassen.

1.1– Thermodynamische Grundbegriffe (phänomenologische Thermodynamik)

Der thermodynamische Makrozustand wird durch Zustandsvariable beschrieben, zum Beispiel

- **Temperatur** T gemessen in Kelvin K (SI Basisgröße)
- **Druck** p gemessen in Pascal 1Pa := $\frac{1\text{N}}{1\text{m}^2}$
- **Volumen** V gemessen in m^3

Durch Erwärmen eines Mediums ändern sich einige physikalische Eigenschaften.

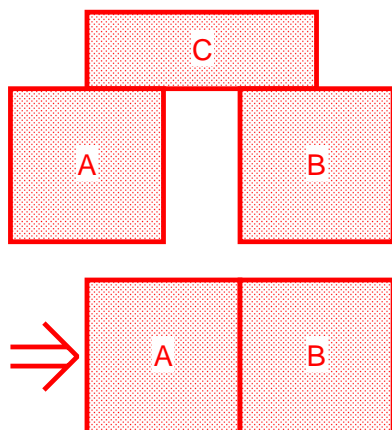
⇒ **thermometrische Eigenschaften**, z.B. thermische Längenänderung.

Werden zwei Gegenstände unterschiedlicher Temperatur in Kontakt gebracht, ändern sich die thermometrischen Eigenschaften bis sich ein Gleichgewicht einstellt.

⇒ Die Gegenstände befinden sich im **thermischen Gleichgewicht**

Nullter Hauptsatz der Thermodynamik:

Befinden sich zwei Körper im thermischen Gleichgewicht mit einem dritten, so sind sie auch untereinander im thermischen Gleichgewicht



A sei mit C im thermische Gleichgewicht,

$$A \Longleftrightarrow C. \quad (1)$$

B sei ebenfalls mit C im thermischen Gleichgewicht,

$$B \Longleftrightarrow C. \quad (2)$$

⇒ A ist auch mit B im thermischen Gleichgewicht,

$$A \Longleftrightarrow B. \quad (3)$$

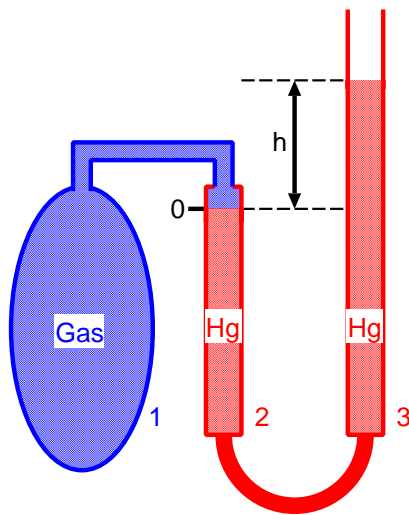
Der Nullte Hauptsatz beschreibt eine Erfahrungstatsache, die sich im Rahmen der Thermodynamik nicht ableiten lässt. Der Nullte Hauptsatz wird benötigt, um eine Temperaturskala unabhängig vom verwendeten Material zu definieren.

Aufgabe 1: Die Dichte von Kupfer beträgt $8.9 \cdot 10^3 \text{kg/m}^3$, jedes Kupferatom hat eine Masse von $63u$, wobei $1u = 1.66 \cdot 10^{-27} \text{kg}$ (Atomare Masseneinheit). Wie groß ist der mittlere Abstand zweier Kupferatome?

Temperatur

Die lineare thermische Längenänderung ΔL eines Metallstabes der Länge L ist proportional zur Temperaturerhöhung ΔT . Der Proportionalitätsfaktor ist materialabhängig und nur näherungsweise konstant und daher für eine genaue Temperaturdefinition ungeeignet.

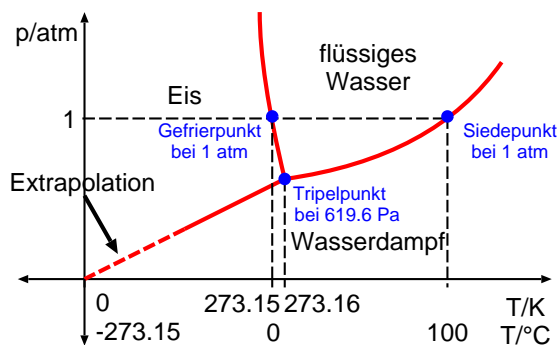
Der Druck eines Gases bei konstantem Volumen ist eine thermometrische Eigenschaft, die nahezu unabhängig vom verwendeten Gas ist und relativ einfach gemessen werden kann. Im **Gasthermometer** wird die Temperaturabhängigkeit des Druckes bei konstantem Gasvolumen als Maß für die Temperatur genommen. Gasthermometer liefern für beliebige stark verdünnte Gase identische Resultate und eignen sich daher zur **Definition der Temperatur**.



Der Messfühler ist der blaue gasgefüllte Behälter links. Das Gas (1) steht mit dem zu messenden Medium im thermischen Gleichgewicht. Zwei mit Quecksilber gefüllte Behälter (2) und (3) sind über einen beweglichen Schlauch verbunden. Der Gasdruck überträgt sich auf das Quecksilber in Behälter (2). Durch Heben oder Senken von Behälter (3) wird das Gasvolumen konstant gehalten (Nullmarke im Behälter (2)). Die Temperatur des Gases (und Mediums) ist direkt proportional zur Höhendifferenz h der Quecksilbersäule.

Die **Celsius Skala** definiert den Nullpunkt, 0°C , am Gefrierpunkt des Wassers bei Normaldruck auf Meereshöhe, $1\text{atm} := 1.01 \cdot 10^5\text{Pa}$, den Siedepunkt bei 1atm als 100°C . Ein Grad Celsius ist direkt proportional zum Druck als $1/100$ der Temperaturdifferenz zwischen Gefrier- und Siedepunkt bei 1atm festgelegt.

Das Phasendiagramm (Wasser) stellt den Aggregatzustand als Funktion von Druck und Temperatur dar.



Bei tiefen Temperaturen strebt der Druck der Gasphase gegen 0. Dieser Punkt wird als **absoluter Nullpunkt**, -273.15°C , bezeichnet und kann nur asymptotisch erreicht werden. Mithilfe des sogenannten **Tripelpunktes**, an dem Wasser flüssig, fest und auch gasförmig existieren kann (bei $p = 619.6\text{Pa}$), wird die SI Basisgröße Kelvin definiert.

Die **Temperatur 1 Kelvin K** ist der 273.16-te Teil der Temperaturdifferenz zwischen dem Tripelpunkt des Wassers und dem absoluten Nullpunkt.

Zwischen den makroskopischen Größen Druck p , Volumen V , Teilchenanzahl N und absoluter Temperatur T besteht folgender Zusammenhang (Herleitung siehe später):

Zustandsgleichung des idealen Gases:

$$pV = Nk_B T$$

mit der Boltzmannkonstanten $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}\text{J/K}$ als Proportionalitätskonstante.

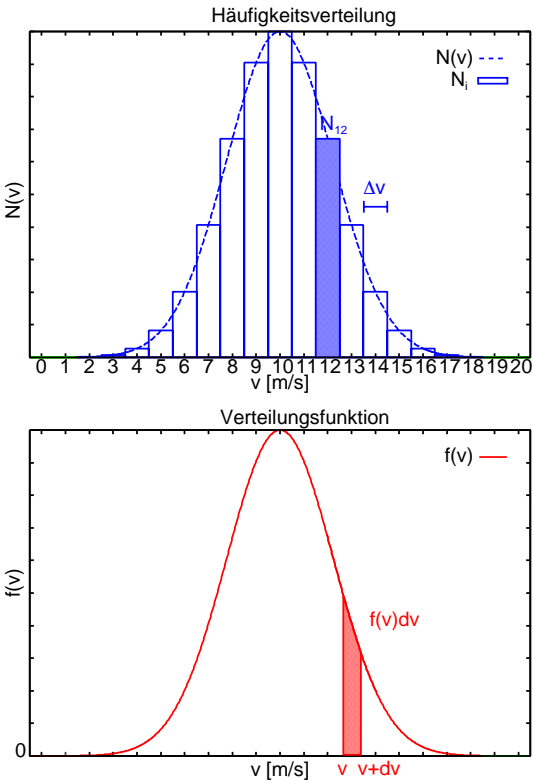
Aufgabe 2: Warum gleitet ein Eisläufer auf einem Wasserfilm? Warum können Fische in einem tiefen See den Winter überleben (Anomalie des Wassers)?

1.2– Kinetische Gastheorie (statistische Mechanik)

Im Rahmen der kinetischen Gastheorie werden Gase als mechanische Systeme sehr vieler punktförmiger Teilchen beschrieben, die sowohl untereinander als auch mit den Wänden elastisch stoßen können. Aufgrund der großen Teilchenanzahl ist es unmöglich den genauen Bewegungszustand der einzelnen Teilchen (Mikrozustand) zu kennen, es genügt eine statistische Beschreibung.

Mittelwerte und Verteilungen

Physikalische Größen großer Gesamtheiten können durch Häufigkeitsverteilungen quantitativ erfasst werden (z.B. Geschwindigkeitsverteilung von Gasmolekülen):



Moleküle ähnlicher Geschwindigkeit $v_i \pm \Delta v/2$ werden in Gruppen zusammengefasst, mit der Anzahl $N_i := N(v_i)$, und in einer **Häufigkeitsverteilung** dargestellt.

Die Summe aller einzelnen Häufigkeiten ist gerade die **Gesamtteilchenanzahl** N :

$$N = \sum_{i=1}^m N_i \tag{4}$$

Verfeinerung der Intervalle Δv ergibt eine kontinuierliche Funktion $n(v) := \lim_{\Delta v \rightarrow 0} N_i/\Delta v$, mit

$$N = \int_{-\infty}^{\infty} n(v)dv. \tag{5}$$

Die normierte kontinuierliche Häufigkeitsverteilung nennt man **Verteilungsfunktion**, $f(v)$ und es gilt,

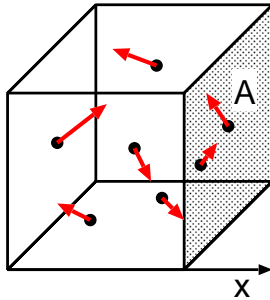
$$1 = \frac{1}{N} \int_{-\infty}^{\infty} n(v)dv =: \int_{-\infty}^{\infty} f(v)dv. \tag{6}$$

Häufigkeitsverteilung		Verteilungsfunktion
N_i	Teilchenanzahl im Geschwindigkeitsintervall $v_i \pm \Delta v/2$ bzw. $[v, v + dv]$	$dN(v) = N f(v)dv$
$\frac{N_i}{N}$	Anteil der Teilchen im Geschwindigkeitsintervall $v_i \pm \Delta v/2$ bzw. $[v, v + dv]$ \equiv Wahrscheinlichkeit	$f(v)dv$
$N = \sum_{i=1}^m N_i$	Gesamtteilchenanzahl	$N = \int_{-\infty}^{\infty} N f(v)dv$
$\langle v \rangle = \sum_{i=1}^m \frac{N_i v_i}{N}$	mittlere Geschwindigkeit	$\langle v \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v f(v)dv$
$\langle v^2 \rangle = \sum_{i=1}^m \frac{N_i v_i^2}{N}$	mittleres Geschwindigkeitsquadrat	$\langle v^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v^2 f(v)dv$

Aufgabe 3: Wie lautet der Mittelwert $\langle A \rangle$ einer beliebigen Größe $A(v)$?

Gasdruck

Die Modellvorstellung eines idealen (eiatomigen) Gases ist eine Ansammlung von elastisch stoßenden kleinen Kugeln mit statistisch verteilten Geschwindigkeitsvektoren (Mikrozustand). Die makroskopische Größe des Gasdrucks p auf die Gefäßwand resultiert aus dem permanenten Bombardement der Teilchen auf diese Wand. Jedes elastisch abprallende Teilchen überträgt Impuls auf die Wand und trägt damit zu einer pro Fläche wirkenden Kraft (einem Druck) bei.



In einem Behälter mit Volumen $V = lA$ bewegen sich Gasmoleküle der Masse m mit statistisch verteilten Geschwindigkeiten \vec{v} und daher auch Impulsen $\vec{p} := m\vec{v}$.

Prallt ein Molekül mit Geschwindigkeit v_x auf die Fläche A , wird es gemäß der Annahmen eines idealen Gases elastisch reflektiert und überträgt den Impuls

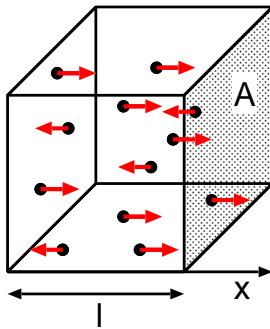
$$\Delta(mv) = mv_x - m(-v_x) = 2mv_x \quad (7)$$

auf die Wand. Die Zeit Δt , in der das betrachtete Volumen einmal hin und her durchquert wird, beträgt

$$\Delta t = \frac{2l}{v_x}. \quad (8)$$

Das 2. Newton'schen Axiom $\vec{F} := \frac{d(m\vec{v})}{dt}$ ergibt die Kraft, die das betrachtete Molekül auf die Wand A im Mittel ausübt:

$$F = \frac{mv_x^2}{l} \quad \text{pro Teilchen} \quad (9)$$



Die Geschwindigkeiten aller N Moleküle im betrachteten Volumen tragen gemäß der Verteilungsfunktion $f(v_x)$ zur Gesamtkraft auf die Fläche A bei:

$$F = N \frac{m \langle v_x^2 \rangle}{l} \quad (10)$$

Nachdem die Geschwindigkeit der Moleküle ein Vektor im Raum ist, \vec{v} , und jede Richtung gleichwahrscheinlich ist, folgt $\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle$. Daher kann die Kraft F durch das mittlere Geschwindigkeitsquadrat $\langle v^2 \rangle$ ausgedrückt werden,

$$F = N \frac{m \langle v^2 \rangle}{3l}. \quad (11)$$

Der Druck $p := F/A$ kann nun berechnet werden:

$$p = \frac{1}{3} \frac{Nm \langle v^2 \rangle}{V} \quad (12)$$

Aufgabe 4: Wie hängt die Wurzel der mittleren Geschwindigkeitsquadrate $v_{\text{rms}} := \sqrt{\langle v^2 \rangle}$ vom Druck p und der Dichte ρ eines Gases ab? Wie lautet v_{rms} für Luft bei $p = 1 \text{ atm}$ ($\rho = 1.29 \text{ kg/m}^3$)?

Innere Energie, Gleichverteilungssatz

Die Herleitung des Druckes (Makrozustand) aus der kinetischen Theorie der Gasmoleküle (Mikrozustand), Gleichung 12, ergab eine Proportionalität zur Masse und zum mittleren Geschwindigkeitsquadrat der Teilchen - und daher eine Proportionalität zur mittleren kinetischen Energie $\langle E_{\text{kin}} \rangle := \frac{1}{2}m \langle v^2 \rangle$,

$$pV = \frac{2}{3}N \langle E_{\text{kin}} \rangle. \quad (13)$$

Der Vergleich dieser Gleichung 13 mit der Zustandsgleichung des idealen Gases stellt den Zusammenhang der mittleren kinetischen Energie der Gasmoleküle (kinetische Gastheorie) mit der makroskopischen Größe Temperatur (phänomenologische Thermodynamik) her,

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle \equiv \frac{3}{2}k_B T. \quad (14)$$

Temperatur entspricht daher, bis auf Konstante, der mittleren Energie.

Die **innere Energie** U eines Gases ist die gesamte kinetische Energie der N Gasteilchen,

$$U := N \langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{3}{2}Nk_B T = \frac{3}{2}nRT. \quad (15)$$

Hier wurde die kinetische Energie einmal auf die einzelnen Teilchen und einmal auf die Anzahl Mol n bezogen.

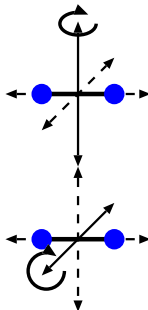
In der obigen Ableitung des kinetischen Gasdruckes wurden punktförmige Gasteilchen vorausgesetzt. Ebenso wurde verwendet, dass die Bewegung der Teilchen in jede der drei räumlichen Richtungen gleich wahrscheinlich ist. Folglich ist der Beitrag jeder Raumkomponente der Geschwindigkeit zur kinetischen Energie gleich

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = m \frac{\langle v^2 \rangle}{2} = m \frac{\langle v_x^2 \rangle}{2} + m \frac{\langle v_y^2 \rangle}{2} + m \frac{\langle v_z^2 \rangle}{2}. \quad (16)$$

Der Beitrag jeder Komponente beträgt $\frac{1}{2}k_B T$ und lässt sich folgendermassen verallgemeinern:

Gleichverteilungssatz:

Die thermische Energie eines Moleküls verteilt sich gleichmäßig auf alle seine f **Freiheitsgrade**. Jeder Freiheitsgrad trägt im Mittel die Energie $\frac{1}{2}k_B T$.



Unter Freiheitsgraden versteht man in diesem Zusammenhang die Anzahl der unabhängig möglichen Energiebeiträge der Moleküle,

$$U := Nf \frac{1}{2}k_B T. \quad (17)$$

In Falle eines einatomigen Gases (punktförmige Teilchen) sind nur die 3 räumlichen Freiheitsgrade der Translation möglich, $f = 3$. Im Falle eines zweiatomigen Gases können zusätzlich Rotationen in zwei Raumrichtungen angeregt werden, es gilt daher $f = 5$.

Aufgabe 5: Wie lautet die innere Energie für Wasserstoff H_2 , Sauerstoff O_2 und Stickstoff N_2 ? Wie lautet die innere Energie für einen Festkörper (kinetische und potentielle Energie)?

2 – Phänomenologische Thermodynamik

2.1– Zustandsgleichung des idealen Gases

Nachdem verschiedene Gase im Gasthermometer zu sehr ähnlichen Resultaten führen, macht es Sinn, ein abstraktes, idealisiertes Gas zu definieren.

Ein **ideales Gas** ist durch folgende Eigenschaften charakterisiert:

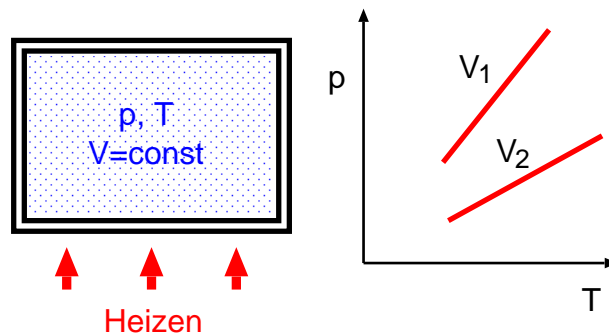
- kein Eigenvolumen der Gasmoleküle, d.h. Punktmoleküle
- keine Wechselwirkungskräfte zwischen den Molekülen
- nur elastische Stöße unter den Molekülen und an den Wänden

Das ideale Gas ist eine sehr gute Approximation für reale Gase bei geringer Dichte. Die meisten Gase verhalten sich bei Atmosphärendruck wie ideale Gase.

Mit zunehmender Dichte, d.h. geringerem Abstand zwischen den Molekülen, wird die Beschreibung als ideales Gas unzureichend, da die Wechselwirkung zwischen den Molekülen und das Eigenvolumen der Moleküle nicht mehr vernachlässigt werden kann. Bei Phasenübergängen (Kondensation, Verdampfung) gelten die Gesetzmässigkeiten idealer Gase nicht mehr.

Experimente mit verdünnten Gasen haben folgende Zusammenhänge zwischen den thermodynamischen Zustandsvariablen Druck p , (absoluter) Temperatur T und Volumen V ergeben:

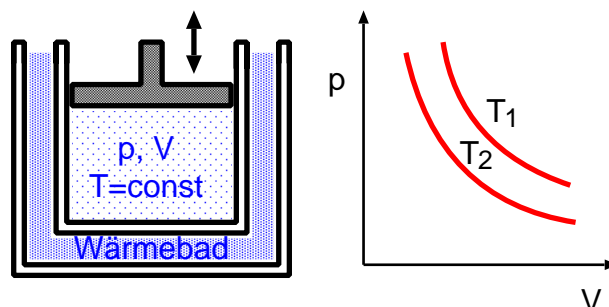
Definition der Temperatur mit dem Gasthermometer



Bei konstant gehaltenem Gasvolumen V legt die Definition der Temperatur mit dem Gasthermometer einen linearen Zusammenhang zwischen Druck p und absoluter Temperatur T fest:

$$p \propto T \quad \text{bei } V = \text{konst} \quad (18)$$

Gesetz von Boyle-Mariotte

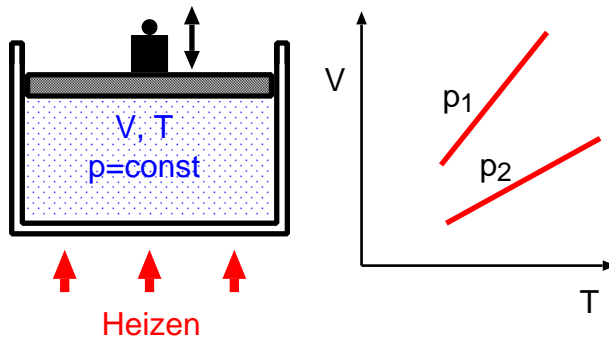


Bei konstant gehaltener Temperatur T (mithilfe eines Wärmebades) erhöht sich der Druck p eines Gases bei Kompression umgekehrt proportional zum Volumen V :

$$p \propto \frac{1}{V} \quad \text{bei } T = \text{konst} \quad (19)$$

Aufgabe 6: Vom Grund eines Sees steigen Luftblasen auf. Das Volumen dieser Blasen verdreifache sich auch dem Weg zur Oberfläche. (Die Temperatur T des Sees und daher auch der Luftblase sei konstant.) Wie tief ist der See?

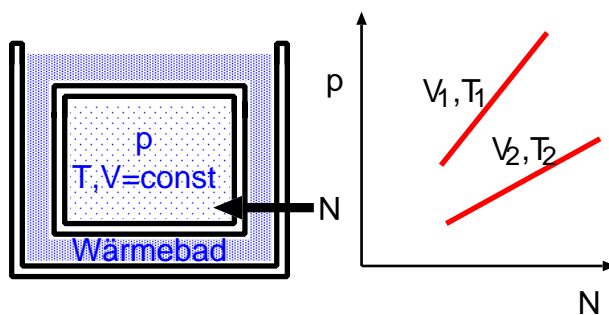
Gesetz von Gay-Lussac



Bei konstant gehaltenem Druck p (mithilfe konstanter Kraft auf den Kolben) ist die absolute Temperatur T direkt proportional zum Gasvolumen V :

$$V \propto T \quad \text{bei } p = \text{konst} \quad (20)$$

Abhängigkeit von der Teilchenzahl



Wird bei konstanter Temperatur T (Wärmebad) und konstantem Volumen V die Teilchenzahl N erhöht, steigt der Druck p proportional:

$$p \propto N \quad \text{bei } T, V = \text{konst} \quad (21)$$

Diese experimentellen Fakten lassen sich in ein Gesetz zusammenfassen:

Zustandsgleichung des idealen Gases:

$$pV = Nk_B T$$

mit der Boltzmannkonstanten $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ als Proportionalitätskonstante.

Typische Teilchenanzahlen für 1 Liter Gas bewegen sich im Bereich von 10^{23} . Daher ist es meist zweckmäßig die **Teilchenzahl** in der SI-Einheit **mol** auszudrücken.

Definition: Ein Mol ist diejenige Menge eines Stoffes, die gleichviele Teilchen enthält wie 12g des Kohlenstoff-Isotopes C_{12} . Die Teilchenzahl eines Mol ist die Avogadro-Konstante N_A ,

$$N_A := 6.022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}. \quad (22)$$

Die atomare Masseneinheit (u) ist gerade $1/12$ der Masse eines C_{12} Atoms,

$$1u := 1.6605 \cdot 10^{-27} \text{ kg}. \quad (23)$$

Wird die Teilchenzahl N in mol ausgedrückt, $N = nN_A$, folgt:

Zustandsgleichung des idealen Gases:

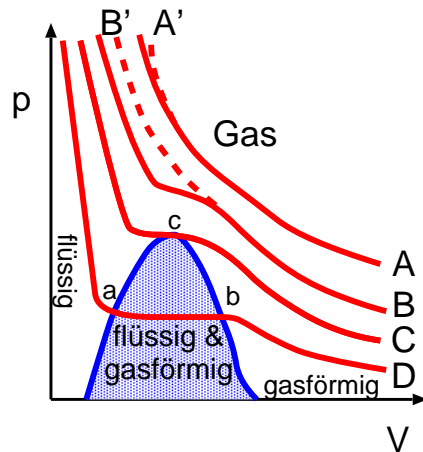
$$pV = nRT$$

n ist die Stoffmenge in mol, $R := N_A k_B = 8.314 \text{ J/(Kmol)}$.

Aufgabe 7: Welches Volumen nimmt 1mol eines idealen Gases bei Normaldruck $p = 1 \text{ atm} = 1.01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ und $T = 0^\circ \text{C}$ ein?

2.2– Reale Gase

Das ideale Gasgesetz $pV = nRT$ gilt für reale Gase nur, wenn der Druck nicht zu hoch ist und die Temperatur deutlich über dem Siedepunkt liegt. Wie verhält sich nun ein Gas, wenn diese Kriterien nicht mehr erfüllt sind?



Im pV-Diagramm eines realen Gases zeigen die Isothermen deutliche Abweichungen von den Hyperbeln des idealen Gases. Die Isotherme A (hohe Temperatur) erfüllt die Kriterien eines idealen Gases noch relativ gut und weicht nur bei sehr hohem Druck von der Kurve des idealen Gases A' ab. Wird die Temperatur reduziert, Kurve B, ist die Abweichung bereits deutlich zu sehen. Bei der Isotherme C bildet sich schliesslich ein Plateau beim sogenannten **kritischen Punkt c**.

Bei hohem Druck nimmt der Abstand zwischen den Molekülen ab, außerdem bedeutet niedrigere Temperatur, dass die mittlere kinetische Energie der Moleküle abnimmt. In der Folge nimmt der Einfluss der Anziehungskräfte zwischen den Molekülen zu, was die mittleren Molekülabstände relativ zum idealen Gas verringert. Daher ist das Volumen des realen Gases in diesen Bereichen kleiner als vom idealen Gasgesetz vorhergesagt. Zusätzlich kann das Eigenvolumen der Moleküle bei reduziertem Abstand nicht mehr vernachlässigt werden.

Wird die Temperatur weiter reduziert, Kurve D, kondensiert das Gas. Betrachten wir ein Volumen bei geringem Druck und reduzieren das Volumen, so steigt der Druck, bis schließlich (Punkt b) ein Teil der Moleküle kondensieren. Es bildet sich ein Gleichgewichtszustand zwischen flüssiger und gasförmiger Phase aus. Wird das Volumen weiter reduziert, bleibt dieser Druck (genannt Sättigungsdampfdruck) solange konstant, bis sich das Gleichgewicht vollständig zu Gunsten der flüssigen Phase verschoben hat und das Gas vollständig kondensiert (Punkt a). Sobald alle Moleküle im flüssigen Zustand vorliegen, ist eine weitere Volumesreduktion nur noch bei sehr großem Druck möglich - die Kurve wird sehr steil.

Die **kritische Temperatur** (Kurve C) stellt die höchst mögliche Temperatur dar, bei der eine flüssige Phase möglich ist (bei einem ganz bestimmten Druck). Oberhalb dieser Temperatur ist auch bei hohem Druck keine flüssige Phase mehr möglich.

Das Verhalten realer Gase kann mit der **Van der Waals'schen Zustandsgleichung** beschrieben werden:

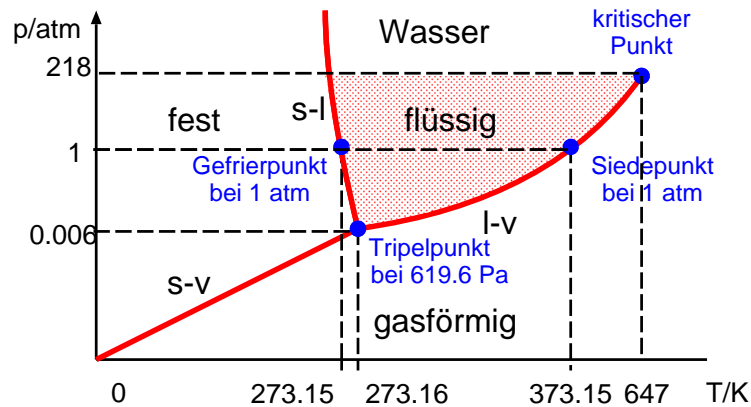
$$\left(p + \frac{a}{(V/n)^2}\right) (V - nb) = nRT \quad (24)$$

Die Parameter a und b müssen experimentell bestimmt werden und modellieren die Druckzunahme bei kleinem Volumen aufgrund der Wechselwirkung und die Reduktion des Volumens durch das Eigenvolumen der Moleküle.

Aufgabe 8: Was folgt bei niederen Dichten n/V aus der Van der Waals'schen Gleichung?

Phasenübergänge

Das Verhalten eines Stoffes bei Phasenübergängen (fest, flüssig, gasförmig) lässt sich auch in einem pT-Diagramm anschaulich darstellen, einem sogenannten **Phasendiagramm**. Das Phasendiagramm von Wasser sieht schematisch wie folgt aus:

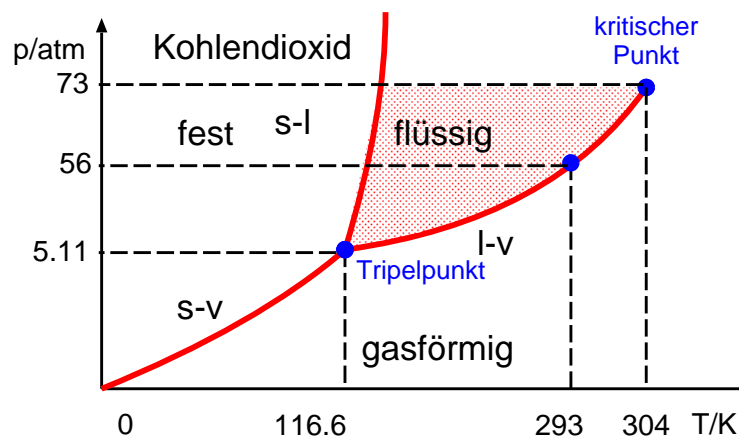


Die Kurven mit der Bezeichnung l-v (liquid vapor) zeigt die Punkte an denen Wasser und Dampf im Gleichgewicht sind, d.h. sie stellt die Druckabhängigkeit der Siedetemperatur dar. Bei einem Druck von 1atm liegt der Siedepunkt gerade bei $100^\circ\text{C} = 373.15\text{ K}$. Oberhalb des kritischen Punktes ist keine flüssige Phase möglich.

Die Kurve mit der Bezeichnung s-l (solid-liquid) zeigt die Punkte an denen Eis und Wasser im Gleichgewicht sind, d.h. sie stellt die Druckabhängigkeit der Schmelztemperatur (Gefrierpunkt) dar. Bei Normaldruck liegt der Gefrierpunkt gerade bei $0^\circ\text{C} = 273.15\text{ K}$. Man beachte, dass der Gefrierpunkt von Eis bei steigendem Druck sinkt (Anomalie des Wassers).

Die Kurve mit der Bezeichnung s-v (solid-vapor) ist die sogenannte Sublimationskurve und zeigt den direkten Übergang von Eis in Dampf bei geringem Druck. Bei Wasser ist Sublimation bei Drücken unter 0.006atm möglich. Der Punkt an dem alle drei Phasen koexistieren wird **Tripelpunkt** genannt und liegt bei Wasser bei $T = 273.16\text{ K}$ und $p = 619.6\text{ Pa}$.

Das Phasendiagramm von CO_2 zeigt einen steigenden Gefrierpunkt bei steigendem Druck.



Aufgabe 9: Was passiert mit Trockeneis (gefrorenes Kohlendioxid) bei Normaldruck und Raumtemperatur?

Dampfdruck und Luftfeuchte

Bleibt ein Glas Wasser längere Zeit stehen, sinkt der Wasserspiegel. Dieser Vorgang wird **Verdunsten** genannt und kann mithilfe der kinetischen Gastheorie erklärt werden. Die Geschwindigkeitsverteilung der Wassermoleküle entspricht in etwa einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung (siehe statistische Mechanik). Aufgrund der starken Anziehungskräfte verbleiben die meisten Moleküle in der flüssigen Phase. Lediglich Moleküle an der Oberfläche mit ausreichend hoher Geschwindigkeit können diesen Anziehungskräften entkommen und treten in die gasförmige Phase über. Mit steigender Temperatur verschiebt sich die Maxwell-Boltzmann-Verteilung zu höheren Geschwindigkeiten und die Verdampfungsrate nimmt zu.

Nachdem die schnellen Moleküle die flüssige Phase verlassen haben, sinkt der Mittelwert der Geschwindigkeit im Wasser - die Temperatur sinkt. Daher wirkt Verdunstung als Kühlung.

Betrachtet man einen geschlossenen Behälter, der teilweise mit Wasser gefüllt ist, so führt die Verdunstung zu einem Anstieg der Moleküle im gasförmigen Zustand und daher zu einem Druckanstieg in der Dampfphase. Andererseits steigt aber dadurch auch die Anzahl der Gasmoleküle die zurück auf die Wasseroberfläche gelangen und wieder Teil der flüssigen Phase werden, **Kondensation**. Bei einem gewissen Druck stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Verdunstung und Kondensation ein. Dieser Druck wird **Sättigungsdampfdruck** (oder Dampfdruck) genannt und ist unabhängig von der Größe des Gefäßes. Der Dampfdruck von Wasser:

T [°C]	-50	0	25	50	70	100
p [Pa]	4.0	$6.1 \cdot 10^2$	$3.17 \cdot 10^3$	$1.2 \cdot 10^4$	$3.1 \cdot 10^4$	$1.0 \cdot 10^5$

Der Sättigungsdampfdruck nimmt mit der Temperatur stark zu. Sobald der Sättigungsdampfdruck den äußeren Druck übersteigt, bilden sich Dampfbläschen in der Flüssigkeit - man spricht von **Sieden**. Die Druckabhängigkeit des Siedepunktes einer Flüssigkeit wird z.B. im Schnellkochtopf genutzt.

Wenn ein Gas aus mehreren Gasarten besteht (z.B. Dampf und Luft), kann der Gesamtdruck des Gases als Summe der Druckanteile der einzelnen Gasarten ausgedrückt werden. Dieser sogenannte **Partialdruck** einer Gasart ist gerade der Druck, den das betrachtete Gas ausüben würde, wenn es allein wäre. Der Partialdruck wird benötigt um die **relative Luftfeuchtigkeit** zu definieren:

$$\text{Relative Luftfeuchtigkeit} = \frac{\text{Partialdruck Wasser}}{\text{Dampfdruck Wasser}} 100\% \quad (25)$$

Sobald der Partialdruck den Dampfdruck übersteigt, kondensiert Wasser. Dies tritt z.B. auf, wenn die Temperatur fällt bis der Dampfdruck gleich dem Partialdruck wird und sich Tau bildet. Die entsprechende Temperatur wird als **Taupunkt** bezeichnet.

N.B.: Der Partialdruckunterschied zwischen Flüssigkeiten unterschiedlicher Zusammensetzung führt zum sogenannten **osmotischen Druck**. Werden z.B. Meereswasser und Süßwasser über eine semipermeable Membran, welche für Wasser durchlässig, für Salz hingegen undurchlässig ist, in Kontakt gebracht, baut sich ein Druck von ca. 30atm auf. Der Grund liegt darin, dass sich der statische Druck des Salzwassers aus dem Partialdruck des Wassers und des Salzes zusammensetzt, während der Druck des Süßwassers lediglich aus dem Wasserdruck besteht. Folglich herrscht bei gleichem statischen Druck ein Wasserüberdruck im Süßwasser, welcher Wasser über die Membran in das Salzwasser drückt und daher die Salzkonzentration reduziert (Funktionsprinzip des Osmosekraftwerkes).

Aufgabe 10: Der Taupunkt betrage 5°C , wie hoch war die Luftfeuchtigkeit untertags bei 20°C ? (Dampfdruck bei 5°C beträgt $8.7 \cdot 10^2\text{Pa}$.)

2.3– Wärme

In der **Mechanik** tauscht ein System mit seiner Umgebung Energie in Form von **Arbeit** aus. Die Energie ändert sich dabei um die am System geleistete, bzw. die vom System verrichtete Arbeit, ΔW .

In der **Thermodynamik** tauscht ein System mit seiner Umgebung zusätzlich Energie in Form von **Wärme** aus. Die Energie ändert sich dabei um die dem System zugeführte, bzw. die vom System abgegebene Wärme, ΔQ . Wärme ist die Energie, die von einem System auf ein anderes System aufgrund der Temperaturdifferenz übertragen wird:

Wärme ist eine Form der Energie

⇒ Die **Arbeit** ΔW beschreibt den Weg von einem Zustand zum nächsten und ist daher **keine Zustandsgröße**.

⇒ Die **Wärme** ΔQ beschreibt den Weg von einem Zustand zum nächsten und ist daher **keine Zustandsgröße**.

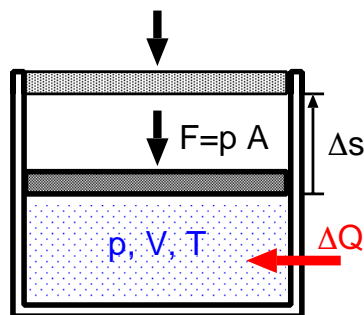
Die (veraltete) Einheit der Wärme ist die Kalorie (cal), die Wärmemenge die benötigt wird um 1g Wasser von 14.5°C auf 15.5°C zu erwärmen. Die Umwandlung in SI-Einheiten wird als **mechanisches Wärmeäquivalent** bezeichnet:

$$4.186\text{J} = 1\text{cal}. \quad (26)$$

Ausdehnungsarbeit

Erhöht man bei konstantem Druck p die Temperatur eines Gases, dehnt es sich aus.

⇒ Das Gas leistet (mechanische) Arbeit ΔW .



Ein Gas mit Druck p steht im Gleichgewicht mit der Kraft F auf den Kolben. Mit der Kolbenfläche A gilt

$$F = pA. \quad (27)$$

Die mechanische Arbeit bei Ausdehnung um Δs ist

$$\Delta W = \vec{F} \cdot \Delta \vec{s} = -pA\Delta s = -p\Delta V, \quad (28)$$

ΔV bezeichnet die Volumsänderung.

Die **Ausdehnungsarbeit** eines Gases vom Zustand 1 zum Zustand 2 lautet:

$$\delta W = -pdV \quad (\text{differentiell}) \quad (29)$$

$$\Delta W_{12} = -\int_1^2 pdV \quad (\text{integral}) \quad (30)$$

Es gilt hierbei folgende Vorzeichenkonvention:

$\Delta W > 0$ Arbeit wird **am System** verrichtet (Gesamtenergie des Systems steigt.)

$\Delta W < 0$ Arbeit wird **vom System** verrichtet (Gesamtenergie des Systems fällt.)

Aufgabe 11: Ein Eis mit Kuchen schlage mit 500kcal zu Buche. Wieviele Höhenmeter muss eine Person mit 60kg überwinden, um diese Energie abzubauen? ($g = 9.81\text{m/s}^2$)

Innere Energie

Im Rahmen der kinetischen Gastheorie wurde die **innere Energie** U eines Gases aus der mittleren (kinetischen) Energie der Moleküle abgeleitet, Gleichung 15,

$$U = N \langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{f}{2} N k_B T = \frac{f}{2} n R T. \quad (31)$$

Wärmekapazität

Wird einem System die Wärme ΔQ zugeführt, steigt die Temperatur um ΔT ,

$$C := \frac{\Delta Q}{\Delta T}. \quad (32)$$

Die Proportionalitätskonstante C heißt **Wärmekapazität** ($[C] = \text{J/K}$) und hängt von der Art und der Menge des Mediums ab. (N.B.: Analogie zur elektrischen Kapazität)

Die **spezifische Wärmekapazität** c ist genormt auf 1kg eines Stoffes, $c := \frac{C}{m}$, ($[c] = \text{J/kgK}$) und eine materialspezifische Größe (mit schwacher Temperatur- und Druckabhängigkeit).

Spezifische Wärmekapazitäten einiger Stoffe bei Normaldruck und 20°C :

Stoff	Beton	Holz	Glas	Eisen	Wasser	Eis (-5°C)	Dampf (110°C)
$c[\text{J/kgK}]$	1000	1700	840	450	4186	2100	2010

Die spezifische Wärmekapazität von Wasser ist fast das 10-fache der spezifischen Wärmekapazität von Eisen. Daher eignet sich Wasser sehr gut als Wärmespeichermedium.

Die **molare Wärmekapazität** c_m wird auf 1mol eines Stoffes bezogen. Bei einem idealen Gas mit konstantem Volumen ändert sich die inneren Energie nur durch die zugeführte Wärme, $\Delta Q = \Delta U = \frac{f}{2} n R \Delta T$, und es gilt daher

$$c_{m,V} = \frac{\Delta Q}{n \Delta T} = \frac{f}{2} R, \quad (33)$$

genannt **isochore molare Wärmekapazität**.

Bei einem idealen Gas mit konstantem Druck ändert sich die inneren Energie durch die zugeführte Wärme ΔQ und die Ausdehnungsarbeit $\Delta W = -p \Delta V = -n R \Delta T$,

$$c_{m,p} = \frac{|\Delta U| + |\Delta W|}{n \Delta T} = \left(\frac{f}{2} + 1 \right) R, \quad (34)$$

genannt **isobare molare Wärmekapazität**.

Das Verhältnis von isobarer und isochorer molaren Wärmekapazität wird **Isentropenexponent** (Adiabatenexponent) κ genannt,

$$\kappa := \frac{c_{m,p}}{c_{m,V}} = 1 + \frac{2}{f}. \quad (35)$$

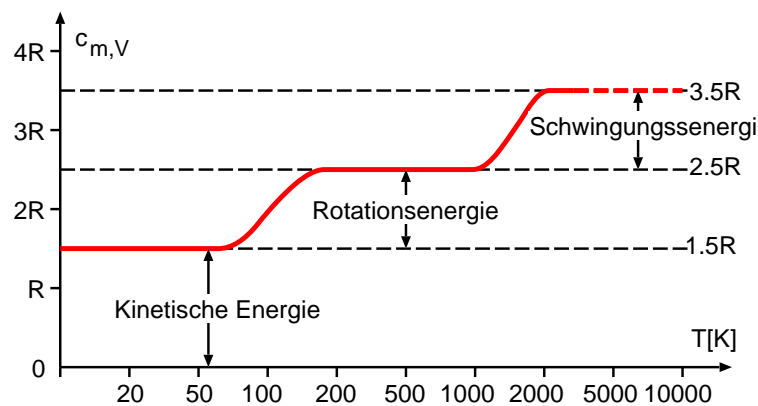
Aufgabe 12: Regel von Dulong-Petit: Die molare Wärmekapazität fast aller Metalle beträgt $c_m = 25 \text{ J/molK}$. Wievielen und welchen (mechanischen) Freiheitsgraden der Energie f entspricht das?

Molare Wärmekapazität und Gleichverteilungssatz

Die molare Wärmekapazität eines Gases hängt direkt mit der Anzahl der Freiheitsgrade der Energie zusammen. Betrachtet man hierzu die gemessene molare Wärmekapazität verschiedener Gase bei $T = 15^\circ\text{C}$ stellen wir eine gute Übereinstimmung mit der Theorie fest.

	Gas	$c_{m,V}/R$	$c_{m,p}/R$	$(c_{p,V} - c_{m,V})/R$	κ
Einatomig	He	1.50	2.50	1.0	1.67
	Ne	1.50	2.50	1.0	1.67
Zweiatomig	N ₂	2.49	3.49	1.0	1.40
	O ₂	2.53	3.53	1.0	1.40
Dreiatomig	CO ₂	3.42	4.44	1.0	1.30
	H ₂ O(100°C)	3.12	4.12	1.0	1.32
Mehratomig	C ₂ H ₆	5.18	6.21	1.0	1.20

Misst man die molare Wärmekapazität eines mehratomigen Gases über einen weiten Temperaturbereich, stellt man fest, dass bei niederen Temperaturen die Anzahl der Freiheitsgrade reduziert sind. In der folgenden Abbildung ist die molare Wärmekapazität von Wasserstoff (H₂) skizziert. Bei tiefen Temperaturen verhält sich Wasserstoff wie ein einatomiges Gas, d.h. die Rotationsfreiheitsgrade scheinen 'eingefroren' zu sein. Bei Raumtemperatur verhält sich Wasserstoff wie ein zweiatomiges Gas mit 3 Translations- und zwei Rotationsfreiheitsgraden. Bei sehr hohen Energien (bei 3200K zerfällt das Wasserstoffmolekül in zwei Atome) kommen noch die kinetische und potentielle Energie der Schwingung der Atome gegeneinander hinzu.

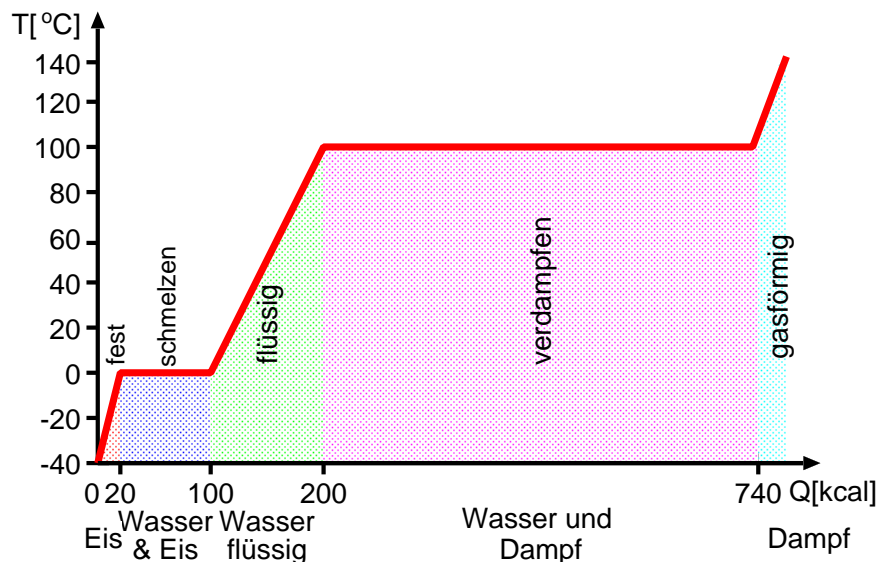


Das 'Einfrieren' der Rotationsfreiheitsgrade bei tiefen Energien ist eine direkte Manifestation der Quantentheorie, die nur diskrete Energieniveaus und daher auch ein minimal mögliches Energieniveau fordert.

Aufgabe 13: Ein Mol N₂ bei 0°C wird bei konstantem Druck (10^5Pa) auf 100°C erwärmt. Wieviel ändert sich die innere Energie, wie groß ist die vom Gas geleistete Arbeit und die zugeführte Wärme?

Latente Wärme

Der **Phasenübergang** eines Stoffes von fest nach flüssig oder von flüssig nach gasförmig ist ebenfalls mit der Aufnahme bzw. Abgabe von Wärme verbunden. Betrachtet man z.B. 1kg Eis bei -40°C und Normaldruck, siehe Abbildung:



Wird eine Wärmemenge von ca. 20kcal zugeführt, steigt die Temperatur gemäß der Wärmekapazität von Eis bis zum Gefrierpunkt. Weitere 80kcal (d.h. 333kJ/kg), die sogenannte **Schmelzwärme** L_F , werden benötigt um diese 1kg Eis vollständig zu schmelzen. Für die Erhöhung der Wassertemperatur bis zum Siedepunkt werden weitere 100kcal benötigt. Die **Verdampfungswärme** L_V die benötigt wird um 1kg kochendes Wasser zu verdampfen beträgt weitere 540kcal (d.h. 2260kJ/kg). Schliesslich erhöht sich die Temperatur des Dampfes bei zugeführter Wärme gemäß der Wärmekapazität von Dampf.

Die spezifische Schmelzwärme L_F und Verdampfungswärme L_V , bezogen auf 1kg des Stoffes wird als **latente Wärme** bezeichnet,

$$\Delta Q = mL. \quad (36)$$

Die latenten Wärmen verschiedener Stoffe:

Stoff	Sauerstoff	Stickstoff	Alkohol	Wasser	Eisen	Wolfram
Schmelzpunkt $^{\circ}\text{C}$	-218.8	-210.0	-114	0	1808	3410
L_F [10^5 J/kg]	0.14	0.26	1.04	3.33	2.89	1.84
Siedepunkt $^{\circ}\text{C}$	-183	-195.8	78	100	3032	5900
L_V [10^5 J/kg]	2.1	2.0	8.5	22.6	63.4	48

Aufgabe 14: Wieviel Energie benötigt ein Kühlschrank um 1.5kg Wasser mit 20°C zu Eis mit -12°C abzukühlen. Auf welche Höhe kann das Wasser mit der gleichen Energie gehoben werden.

2.4– Erster Hauptsatz der Thermodynamik

Ein thermodynamisches System (ein Satz von betrachteten Objekten), welches mit seiner Umgebung keine Materie, sehr wohl aber Energie austauscht, wird **geschlossenes System** genannt. Im Gegensatz dazu tauscht ein **offenes System** mit seiner Umgebung sowohl Materie als auch Energie aus. Viele physikalische Systeme sind geschlossen. Findet zusätzlich noch kein Wärmeaustausch mit der Umgebung statt, spricht man von einem **isolierten System**.

Die innere Energie eines Systems wurde als Gesamtenergie aller molekularen Energien eines Systems definiert. Wärme ist der Energietransport aufgrund eines Temperaturgefälles, Arbeit ist der Energietransport der nicht auf einem Temperaturgefälle beruht. Der Energieerhaltungssatz der Mechanik kann nun auf folgende Art verallgemeinert werden:

Erster Hauptsatz der Thermodynamik:

Die Änderung der inneren Energie eines abgeschlossenen Systems ist gleich der Summe der zu/abgeführten Wärme und der vom/am System verrichteten Arbeit.

⇒ Der Gesamtbetrag der Energie bleibt konstant, d.h. es kann keine Energie erzeugt oder vernichtet werden. Eine Maschine die ohne Energieaufnahme Arbeit leistet (Perpetuum Mobile erster Art) ist nicht möglich. (Die französische Akademie der Wissenschaften nimmt bereits seit dem 17.Jhdt. keine Vorschläge von Arbeitsmaschinen an, die offenbar den ersten Hauptsatz verletzen.)

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik kann in differentieller Form ausgedrückt werden:

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (37)$$

Es gelten hierbei folgende Vorzeichenkonvention:

$\delta W > 0$	Arbeit wird am System verrichtet	(Gesamtenergie des Systems steigt.)
$\delta W < 0$	Arbeit wird vom System verrichtet	(Gesamtenergie des Systems fällt.)
$\delta Q > 0$	Wärme wird dem System zugeführt	(Gesamtenergie des Systems steigt.)
$\delta Q < 0$	Wärme wird dem System entzogen	(Gesamtenergie des Systems fällt.)

Einem System in einem gegebenen Zustand kann eine bestimmte innere Energie zugeordnet werden, d.h. die innere Energie ist eine Zustandsgröße. Dasselbe kann über Arbeit und Wärme nicht ausgesagt werden. Arbeit und Wärme sind stets mit einem thermodynamischen Prozess verbunden und sind daher nicht charakteristisch für den Zustand selbst.

Im Falle eines nicht abgeschlossenen Systems kann die Energie auch durch Änderung der Teilchenanzahl δN erreicht werden. Der erste Hauptsatz für offene Systeme lautet daher:

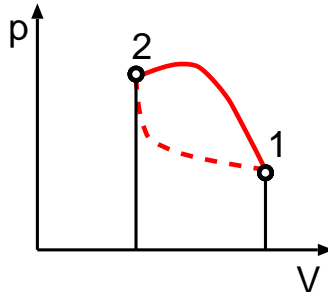
$$dU = \delta Q + \delta W + \mu \delta N \quad (38)$$

Die Größe μ wird **chemisches Potential** genannt und gibt an, wie sehr sich die innere Energie eines Systems durch Hinzufügen neuer Moleküle erhöht.

Aufgabe 15: Eine Wärmemenge von 2500J wird einem System zugeführt, außerdem wird vom System 1800J Arbeit verrichtet. Wie groß ist die Änderung der inneren Energie des Systems?

Wegabhängigkeit der Größen ΔU , δQ , δW

In der differentiellen Formulierung des ersten Hauptsatzes, Gleichung 37, wird die Änderung der inneren Energie, ΔU , mit der dem System zugeführten Wärme, δQ , und der am System verrichteten Arbeit, δW , in Beziehung gebracht.



Die innere Energie kann einem thermodynamischen Zustand zugeordnet werden. Eine Zustandsänderung von Zustand $1 \rightarrow 2$ entspricht einer Änderung der inneren Energie,

$$\Delta U_{12} = U_2 - U_1, \quad (39)$$

unabhängig vom Weg, auf welchem die Zustandsänderung erfolgte. Im Falle eines geschlossenen Weges von Zustand 1 zu Zustand 2 und wieder zurück zu Zustand 1, siehe Abbildung, gilt $\Delta U_{12} = -\Delta U_{21}$, oder äquivalent

$$\oint dU = 0 \quad (40)$$

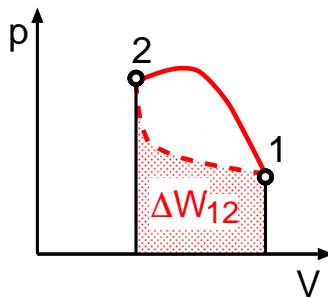
für jeden geschlossenen Weg. dU ist ein vollständiges Differential.

Die einem System zugeführte Arbeit beim Übergang von Zustand $1 \rightarrow 2$ ist

$$\delta W_{12} = - \int_1^2 p dV. \quad (41)$$

Im pV Diagramm, siehe Abbildung, entspricht dies gerade der Fläche unterhalb des Weges, auf dem die Zustandsänderung erfolgt. Somit ist unmittelbar klar, dass die zugeführte Arbeit wegabhängig ist und daher keine Zustandsgröße. δW ist kein vollständiges Differential (daher wurde das Symbol δ verwendet.)

Aufgrund des ersten Hauptsatzes muss die zugeführte Wärme δQ für die Änderung des Zustand $1 \rightarrow 2$ ebenfalls wegabhängig sein. δQ ist kein vollständiges Differential, ebenso δN .



Aufgabe 16: Ein ideales Gas expandiert bei konstantem Druck von $5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ von 400ml auf 710ml. Welche Arbeit wird dabei vom Gas geleistet? Nimmt die innere Energie zu oder ab (mit $\delta Q \equiv 0$)?

2.5– Zustandsänderungen für ideale Gase

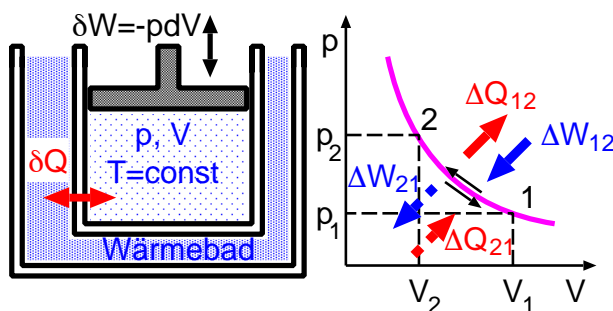
Wie bereits gehört entspricht die Fläche, welche im pV -Diagramm unter dem Weg einer Zustandsänderung aufgespannt ist, gerade der Arbeit, die vom System verrichtet wurde. Wir werden nun die verrichtete Arbeit und die zugeführte Wärme für gewisse Zustandsänderungen eines abgeschlossenen idealen Gases (d.h. $\delta N \equiv 0$) explizit berechnen. Die benötigten Gleichungen sind:

$$pV = nRT \quad \text{ideale Gasgleichung} \quad (42)$$

$$\delta Q = dU - \delta W = nc_{m,V}dT + pdV \quad \text{erster HS} \quad (43)$$

Isotherme Zustandsänderung ($T = \text{konst}$)

Ein Gas wird bei konstant gehaltener Temperatur (Wärmebad) komprimiert. Aus $dT \equiv 0$ folgt, dass die innere Energie konstant bleibt, $dU \equiv 0$, und folglich $\delta W = -\delta Q$.



Isotherme Kompression von Zustand 1 \Rightarrow Zustand 2:

$$\delta W = -pdV = -nRT \frac{dV}{V} \quad (44)$$

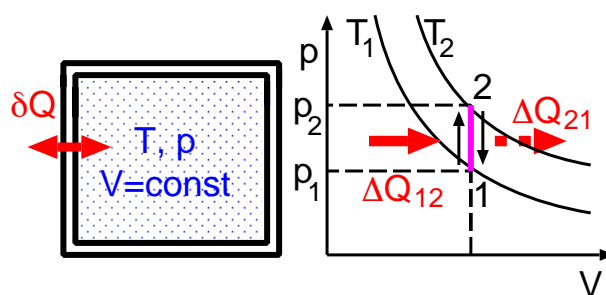
Die hineingesteckte Arbeit bzw. abgegebene Wärme folgt durch Integration,

$$\Delta W_{12} = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -\Delta Q_{12}. \quad (45)$$

Durch den Energieaustausch mit dem Wärmebad sind isotherme Vorgänge sehr langsam.

Isochore Zustandsänderung ($V = \text{konst}$)

Ein Gas in einem fixen Volumen wird von außen erwärmt. Aus $dV \equiv 0$ folgt, dass keine Ausdehnungsarbeit geleistet wird, $\delta W \equiv 0$, und folglich $\delta Q = dU$.



Isochore Druckerhöhung von 1 \Rightarrow 2:

$$\delta Q = dU = nc_{m,V}dT \quad (46)$$

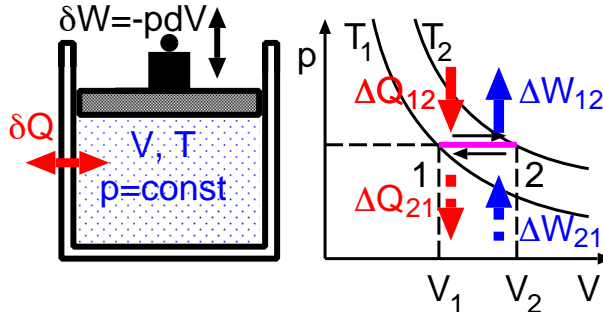
Durch Integration folgt

$$\Delta Q_{12} = \Delta U_{12} = nc_{m,V}(T_2 - T_1). \quad (47)$$

Aufgabe 17: Ein mol eines idealen Gas wird bei Raumtemperatur ($T = 300K$) isotherm auf das halbe Volumen komprimiert. Wie groß ist die am Gas zu verrichtende Arbeit, welche Wärme wird dabei frei (in das Wärmebad abgeführt)?

Isobare Zustandsänderung ($p = \text{konst}$)

Ein Gas wird bei konstantem Druck von außen erwärmt. Mit $dp \equiv 0$ folgt, dass Wärme zugeführt und Arbeit verrichtet werden muss.



Isobare Ausdehnung von $1 \Rightarrow 2$:

$$\delta W = -pdV = -nRdT \quad (48)$$

$$\delta Q = nC_{m,V}dT - \delta W \quad (49)$$

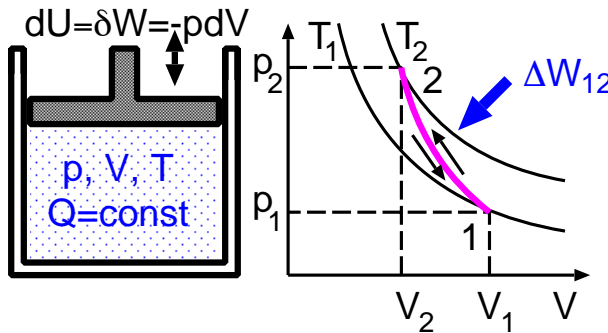
Integration und $c_{m,p} := c_{m,V} + R$ ergibt

$$\Delta W_{12} = -nR(T_2 - T_1) \quad (50)$$

$$\Delta Q_{12} = n c_{m,p} (T_2 - T_1). \quad (51)$$

Isentrope (adiabatische) Zustandsänderung ($Q = \text{konst}$)

Ein Gas wird sehr schnell komprimiert, sodass keine Wärme abgeführt werden kann. Mit $\delta Q \equiv 0$ folgt, dass sich die innere Energie nur durch Ausdehnungsarbeit ändert, $\delta W = dU$.



Adiabatische Kompression von $1 \Rightarrow 2$:

$$dU = \delta W = -pdV \quad (52)$$

Dividiert man diese Gleichung durch die Gasgleichung $pV = nRT$ folgt

$$c_{m,V} \frac{dT}{T} = -R \frac{dV}{V}. \quad (53)$$

Unter Verwendung von $c_{m,p} := c_{m,V} + R$ und des Isentropenexponenten $\kappa := \frac{c_{m,p}}{c_{m,V}}$ folgt nach Integration

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = -(\kappa - 1) \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (54)$$

Für adiabatische Zustandsänderungen idealer Gase gilt daher:

$$TV^{\kappa-1} = \text{konst} \quad (55)$$

$$pV^{\kappa} = \text{konst} \quad (56)$$

$$T^{\kappa} p^{-\kappa+1} = \text{konst} \quad (57)$$

Die Arbeit, die bei einem adiabatischen Prozess verrichtet wird lässt sich nun berechnen

$$\Delta W_{12} = - \int_1^2 p(V) dV = - \int_1^2 \frac{p_1 V_1^{\kappa}}{V^{\kappa}} dV = \frac{p_1 V_1}{\kappa - 1} \left[\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\kappa-1} - 1 \right]. \quad (58)$$

Aufgabe 18: Wie lautet die Herleitung der Gleichungen (55,56,57)?

2.6– Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik besagt, dass Energie erhalten bleibt. Trotzdem zeigt sich, dass viele Prozesse, die nicht im Widerspruch zur Energieerhaltung stehen, in der Natur nicht beobachtet werden können. Ein Beispiel für einen solchen Prozess wäre der spontane Übergang von Wärme von einem kalten zu einem warmen Körper. Dieser Prozess wird vom ersten Hauptsatz nicht ausgeschlossen.

Im 19. Jhd. wurde klar, dass ein weiteres Prinzip benötigt wird, um diesen Mangel zu beheben, der sogenannte **zweite Hauptsatz der Thermodynamik**. Er kann auf verschiedene Arten formuliert werden, die Formulierung von **R.J.E. Clausius** (1822-1888) lautet:

Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik: (Clausius'sche Formulierung)

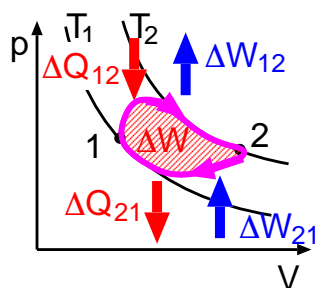
Wärme fließt natürlicherweise vom warmen zum kalten Körper.

Sie fließt nicht spontan vom kalten zum warmen Körper.

Diese Formulierung des zweiten Hauptsatzes bezieht sich auf einen ganz bestimmten Prozess. Es ist also eine weitere Formulierung nötig, die allgemeine thermodynamische Prozesse beinhaltet. Diese allgemeine Formulierung ergibt sich aus dem Studium von Wärmekraftmaschinen.

Kreisprozesse

Durchläuft ein System eine Folge von Zustandsänderungen, sodass der Endzustand mit dem Anfangszustand übereinstimmt, spricht man von einem **Kreisprozess**.



$1 \Rightarrow 2$: Die Wärme ΔQ_{12} wird zugeführt, das Gas dehnt sich aus und verrichtet die Arbeit, ΔW_{12}

$$\Delta W_{12} = - \int_1^2 p dV. \quad (59)$$

$2 \Rightarrow 1$: Durch Kompression wird am Gas Arbeit verrichtet, dabei wird die Wärme ΔQ_{21} abgeführt,

$$\Delta W_{21} = - \int_2^1 p dV. \quad (60)$$

Bei rechtsläufigen Kreisprozessen ist die von den Zustandsänderungen eingeschlossene Fläche im pV -Diagramm die geleistete Arbeit ΔW pro Umlauf:

$$\Delta W = \Delta W_{12} + \Delta W_{21} = - \int_1^2 p dV - \int_2^1 p dV =: - \oint p dV \quad (61)$$

Aufgrund des ersten Hauptsatzes folgt $|Q_{12}| - |Q_{21}| = |\Delta W|$.

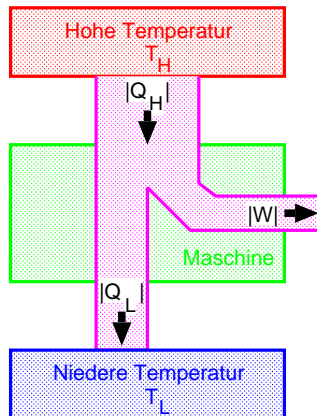
⇒ Wärmekraftmaschinen sind **rechtsläufige Kreisprozesse**

⇒ Kältemaschinen sind **linksläufige Kreisprozesse**

Aufgabe 19: Warum ist die Arbeit ΔW eines rechtsläufigen Kreisprozesses gerade gleich der eingeschlossenen Fläche im pV -Diagramm?

Wärmekraftmaschinen, Kältemaschinen

Kreisprozesse bestehen aus einem Wärmereservoir hoher Temperatur und einem Wärmereservoir niedriger Temperatur. Die Wärme, welche aus dem Reservoir hoher Temperatur entnommen wird, bezeichnet man als $|Q_H|$, Wärme, die an das niedrigere Temperaturniveau abgegeben wird, als $|Q_L|$. Die Differenz der beiden Wärmemengen ist die vom System geleistete Arbeit $|W|$. Eine Maschine, welche Wärme aus einem hohen Temperaturniveau in Arbeit umwandelt (rechtsläufiger Kreisprozess), wird als **Wärmekraftmaschine** bezeichnet, eine Maschine, welche mithilfe von eingebrachter Energie Wärme vom tiefen Niveau auf das hohe Temperaturniveau bringt (linksläufiger Kreisprozess) wird als **Kältemaschine** bezeichnet.



Eine **Wärmekraftmaschine** entnimmt Wärme $|Q_H|$ einem hohen Niveau und wandelt sie zu einem Teil in Arbeit $|W|$ um und gibt den Rest als Abwärme $|Q_L|$ ab.

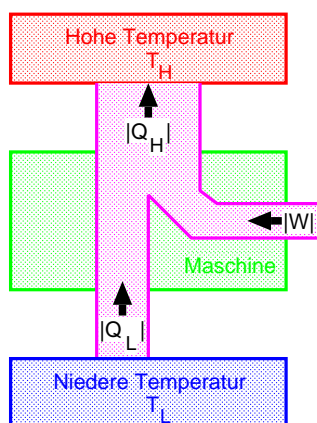
Der **Wirkungsgrad** einer Wärmekraftmaschine ist definiert als das Verhältnis der gewonnenen Arbeit zur zugeführten Wärme

$$\eta := \frac{|W|}{|Q_H|} = 1 - \frac{|Q_L|}{|Q_H|}. \quad (62)$$

Aus der Erfahrung weiß man, dass die abgeführte Wärme niemals verschwinden kann und daher der Wirkungsgrad immer kleiner 1 ist.

Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik: (Kelvin-Planck'sche Formulierung)

Es gibt keine Maschine, deren einzige Wirkung darin besteht, eine gegebene Wärmemenge vollständig in Arbeit umzuwandeln (d.h. es gibt kein Perpetuum Mobile zweiter Art)



Eine **Kältemaschine** entnimmt durch verrichten von Arbeit $|W|$ die Wärme $|Q_L|$ aus einem tiefen Temperaturniveau und gibt die Wärme $|Q_H|$ an ein Reservoir mit hoher Temperatur ab.

Bei Kältemaschinen zur Kälteerzeugung (Kühlschrank, Klimaanlage) wird die **Leistungszahl** als Verhältnis der entnommenen Wärme zur aufgewendeten Arbeit definiert

$$\epsilon_{\text{cool}} := \frac{|Q_L|}{|W|} = \frac{|Q_L|}{|Q_H| - |Q_L|}. \quad (63)$$

Im Falle von Wärmepumpen ist die abgegebene Wärme Q_L pro aufgebrauchter Energie relevant

$$\epsilon_{\text{WP}} := \frac{|Q_H|}{|W|} = \frac{|Q_H|}{|Q_H| - |Q_L|}. \quad (64)$$

Aufgabe 20: Eine Wärmepumpe mit Leistungszahl 3 verbraucht 1500W. Welche Heizleistung wird erzielt, wie groß ist die Leistungszahl, wenn sie als Klimaanlage verwendet wird?

2.7– Reversible Kreisprozesse

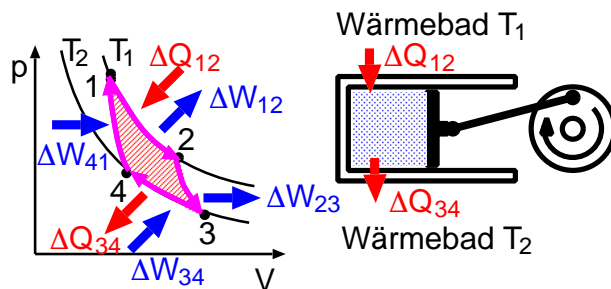
Ein **reversibler Prozess** ist ein (hypothetischer) unendlich langsam ablaufender (Kreis)-Prozess, der daher als Aneinanderreihung von Gleichgewichtszuständen betrachtet werden kann. Der gesamte Prozess könnte auch rückwärts ablaufen. Reversible Prozesse können anschaulich im pV-Diagramm dargestellt werden.

Alle realen Prozesse laufen in endlicher Zeit ab und sind daher **irreversible Prozesse**. Zudem treten Reibungsverluste und Turbulenzen im Gas auf. Reale Prozesse können nicht exakt umgekehrt werden und auch nicht im pV-Diagramm exakt dargestellt werden.

Aus konzeptueller Sicht machte es dennoch Sinn, reale Prozesse durch reversible Prozesse zu veranschaulichen, z.B. im pV-Diagramm. Ein idealisierter Kreisprozess mit grosser Bedeutung zum Verständnis des zweiten Hauptsatzes wurde von **N.L. Sadi Carnot** (1796-1832) im Jahre 1824 beschrieben.

Carnot Prozess (S. Carnot 1824)

Ein Gas expandiert isotherm mit T_1 ($1 \Rightarrow 2$) und adiabatisch ($2 \Rightarrow 3$), und wird dann wieder isotherm mit T_2 ($3 \Rightarrow 4$) und adiabatisch ($4 \Rightarrow 1$) komprimiert. Die Arbeit und Wärmemenge der einzelnen Prozessschritte wurde bereits früher berechnet.



$$\Delta W_{12} = -nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = -\Delta Q_{12} \quad (65)$$

$$\Delta W_{23} = nc_{m,V}(T_2 - T_1) \quad (66)$$

$$\Delta W_{34} = -nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = -\Delta Q_{34} \quad (67)$$

$$\Delta W_{41} = nc_{m,V}(T_1 - T_2) \quad (68)$$

Für die Gesamtarbeit folgt $W = |\Delta W_{12} + \Delta W_{34}| = nR|T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + T_2 \ln \frac{V_4}{V_3}|$. Aus der adiabatischen Zustandsgleichung $TV^{\kappa-1} = \text{konst}$ folgt $V_2/V_1 = V_3/V_4$ und daher $W = nR|T_1 - T_2| \ln \frac{V_2}{V_1}$.

Der Carnot Prozess hat den **maximalen Wirkungsgrad**:

$$\eta_{\text{Carnot}} = \frac{|W|}{\Delta Q_{12}} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (69)$$

Aus dem zweiten Hauptsatz folgt der **Satz von Carnot**:

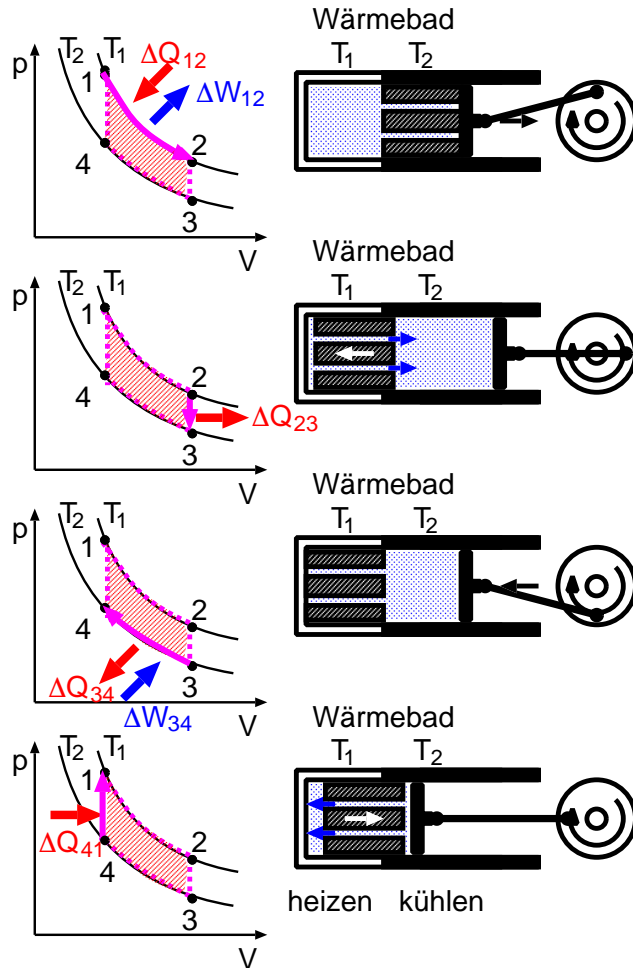
Satz von Carnot

Alle reversiblen Wärmekraftmaschinen, die zwischen den gleichen konstanten Temperaturen T_H , T_L arbeiten, haben den gleichen Wirkungsgrad η_{Carnot} . Der Wirkungsgrad einer irreversiblen Maschine zwischen den gleichen Temperaturen ist stets kleiner 1.

Aufgabe 21: Ein Maschinenhersteller behauptet, dass seine Maschine pro Sekunde 9kJ Wärme bei 475K aufnimmt und 4kJ bei 325K abführt. Kann das sein?

Stirling Prozess (R. Stirling 1816)

Der Stirling Prozess benötigt ein Arbeitsgas in einem abgeschlossenen Kolben mit einem warmen (T_1) und einem kalten (T_2) Ende. Ein Verdränger verschiebt das Arbeitsgas isochor zwischen den beiden Seiten.



Arbeitsgas expandiert isotherm (T_1) und verschiebt den Kolben nach rechts:

$$\Delta W_{12} = -nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (70)$$

$$\Delta Q_{12} = -\Delta W_{12} > 0 \quad (71)$$

Arbeitsgas wird isochor an das kalte Ende verschoben:

$$\Delta W_{23} = 0 \quad (72)$$

$$\Delta Q_{23} = nc_{m,V}(T_2 - T_1) \quad (73)$$

Arbeitsgas kontrahiert isotherm (T_2) und verschiebt den Kolben nach links:

$$\Delta W_{34} = -nRT_2 \ln \frac{V_1}{V_2} \quad (74)$$

$$\Delta Q_{34} = -\Delta W_{34} < 0 \quad (75)$$

Arbeitsgas wird isochor an das warme Ende verschoben:

$$\Delta W_{41} = 0 \quad (76)$$

$$\Delta Q_{41} = nc_{m,V}(T_1 - T_2) \quad (77)$$

Die gesamte geleistete Arbeit in einem Zyklus ist $W = nR|T_1 - T_2| \ln \frac{V_2}{V_1}$.

Der **Wirkungsgrad** des Stirling Prozesses entspricht dem Carnot Prozess:

$$\eta_{\text{Stirling}} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \equiv \eta_{\text{Carnot}} \quad (78)$$

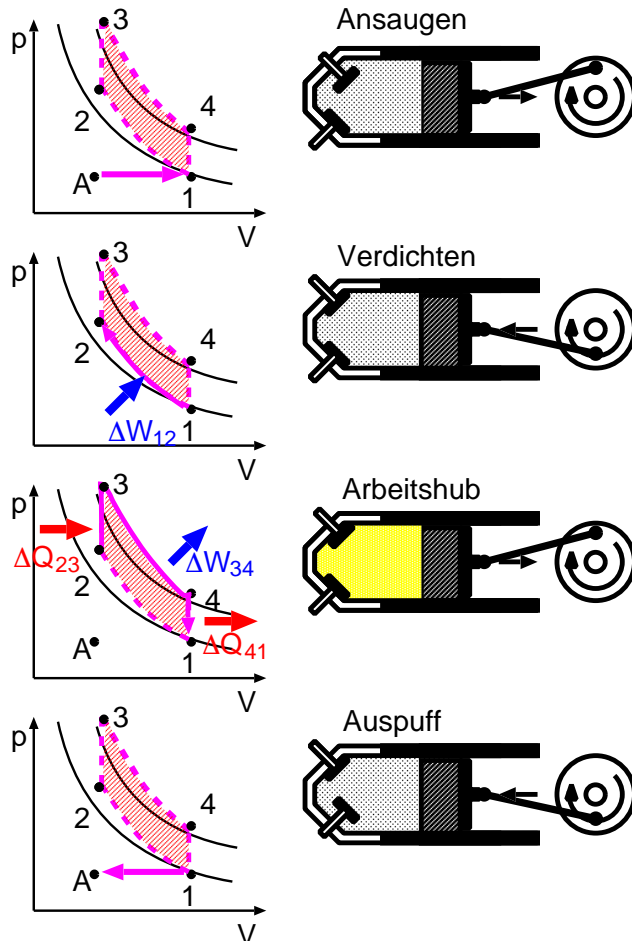
Stirlingmotoren verwenden als Arbeitsgas z.B. Luft oder aber Helium oder andere Gase. Nachdem lediglich ein warmes und ein kaltes Ende benötigt wird, können Stirlingmotoren mit nahezu beliebigen Wärmequellen betrieben werden und starten oft bereits mit sehr kleinen Temperaturunterschieden. Hohe Drehzahlen können Stirlingmotoren allerdings nicht erreichen.

Aufgabe 22: Eine Stirlingmaschine arbeite zwischen $T_H = 850\text{K}$ und $T_L = 300\text{K}$ und leiste pro Zyklus von 0.25s eine Arbeit von 1200J. Welcher Wirkungsgrad hat die Maschine? Welche Wärmeleistung wird zum Betrieb benötigt?

Gleichraum-Prozess (Ottomotor)

Ottomotoren folgen näherungsweise dem sogenannten **Gleichraumprozess**. Im Gegensatz zum Carnot-Prozess und zum Stirling-Prozess durchläuft das Arbeitsgas hier eine Abfolge von adiabatischen und isochoren Zustandsänderungen. Zusätzlich wird in einem Prozessschritt das Benzin-Luftgemisch angesaugt und am Ende des durchlaufenen Zyklus wieder ausgestoßen.

Das Arbeitsgas wird durch bewegen des Kolbens ($A \Rightarrow 1$) angesaugt. Hierbei wird näherungsweise keine Arbeit verrichtet, weil der Gas frei bei konstantem Druck expandiert.



Das Arbeitsgas wird durch den Kolben adiabatisch komprimiert ($1 \Rightarrow 2$). Dabei wird Arbeit am Gas verrichtet:

$$\Delta W_{12} = n c_{m,V} (T_2 - T_1) \quad (79)$$

Das Arbeitsgas wird entzündet, wobei der Druck isochor ansteigt ($2 \Rightarrow 3$) und Wärme auf hohem Niveau in das System gebracht wird:

$$\Delta Q_{23} = n c_{m,V} (T_3 - T_2) \quad (80)$$

Das Arbeitsgas expandiert adiabatisch, bewegt den Kolben ($3 \Rightarrow 4$) und verrichtet Arbeit:

$$\Delta W_{34} = n c_{m,V} (T_4 - T_3) \quad (81)$$

Das Ventil wird geöffnet und das Gas entspannt sich isochor auf den Ausgangsdruck, ($4 \Rightarrow 1$). Dabei wird Wärme abgeführt:

$$\Delta Q_{41} = n c_{m,V} (T_1 - T_4) \quad (82)$$

Als letzter Prozessschritt öffnet das Auspuff-Ventil und stößt ($1 \Rightarrow A$) das verbrannte Benzin-Luftgemisch aus. Dieser Prozessschritt erfolgt wieder näherungsweise ohne Arbeit am Gas.

Der **Wirkungsgrad** des Gleichraumprozesses folgt aus der Wärmebilanz:

$$\eta_{\text{Gleichraum}} = 1 - \frac{|\Delta Q_{41}|}{|\Delta Q_{23}|} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\kappa-1} \quad (83)$$

In der letzten Beziehung wurde mithilfe der adiabatischen Zustandsgleichung der Wirkungsgrad durch das baulich gegebene Verdichtungsverhältnis $V_1/V_2 = V_4/V_3$, ausgedrückt.

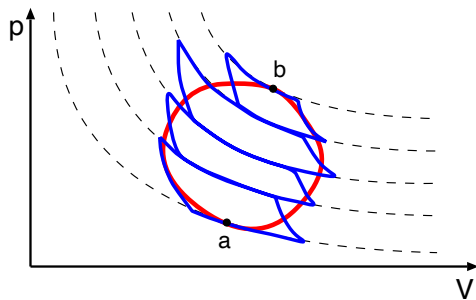
Aufgabe 23: Wie lautet die Herleitung von $\eta_{\text{Gleichraum}}$, Gleichung 83?

2.8– Entropie

Wir haben nun den zweiten Hauptsatz in den Formulierungen von Clausius und Kelvin-Planck kennengelernt, es fehlt aber immer noch ein allgemeingültiges Prinzip über die Vorgänge, die in der Natur nicht vorkommen. Die hierfür benötigte **Zustandsgröße** wurde von Clausius 1860 eingeführt und heißt **Entropie**, ein Maß für die Unordnung.

Beim Carnot-Prozess haben wir festgestellt, dass die zugeführte Wärme Q_H und die abgeführte Wärme Q_L folgende Beziehung erfüllen:

$$\frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_L}{T_L} \equiv 0 \quad \text{Carnot Zyklus} \quad (84)$$



Betrachten wir nun einen beliebigen reversiblen Kreisprozess zwischen den Zuständen a und b im pV -Diagramm (rote Linie). Der Prozessablauf kann mit Carnot-Zyklen (blaue Linien) beliebig genau approximiert werden. Wir erhalten also für die Approximation mit Carnot-Zyklen:

$$\sum \frac{Q}{T} \equiv 0 \quad \text{Carnot Zyklen} \quad (85)$$

Im Grenzübergang zu beliebig genauer Approximation durch Carnot-Zyklen erhalten wir schliesslich für jeden beliebigen reversiblen Kreisprozess

$$\oint \frac{dQ}{T} \equiv 0 \quad \text{reversibler Zyklus.} \quad (86)$$

Das Ringintegral erstreckt sich entlang des Prozesspfades und ist für beliebige geschlossene Pfade gültig. Insbesondere gilt, dass für zwei unterschiedliche reversible Pfade (I und II) von a nach b stets

$$\int_a^b \frac{dQ}{T} |_I = \int_a^b \frac{dQ}{T} |_{II} \quad \text{reversible Pfade.} \quad (87)$$

gelten muss. Wir haben also eine Größe gefunden, welche nur vom Zustand, nicht aber vom Prozessweg abhängt, eine sogenannte Zustandsgröße.

Die **Entropie** S wird wie folgt definiert:

$$dS := \frac{dQ}{T} \quad (88)$$

Die Entropiezunahme ΔS zwischen zwei Zuständen ist pfadunabhängig,

$$\Delta S = S_b - S_a = \int_a^b dS = \int_a^b \frac{dQ}{T} \quad \text{reversibler Pfad.} \quad (89)$$

Aufgabe 24: 1kg Eis schmilzt sehr langsam bei 0°C in einem sehr großen Wasserbehälter gleicher Temperatur. Wie ändert sich die Entropie des Eiswürfels und des Wasserreservoirs?

Entropieänderung bei beliebigen Prozessen

Bisher haben wir nur reversible (also unendlich langsam ablaufende und daher umkehrbare) Prozesse betrachtet. Wie verhält sich aber die Entropie bei offensichtlich irreversiblen Prozessen, wie z.B. dem Wärmeübergang von einem warmen zu einem kalten Teilsystem.

Betrachten wir ein isoliertes System, welches aus dem Teilsystem I mit der Ausgangstemperatur T_H und dem Teilsystem II mit der Ausgangstemperatur T_L besteht (z.B. vermischen von heissem Wasser mit kaltem Wasser). Werden die zwei Systeme in Kontakt gebracht, fließt die Wärme $-\Delta Q$ vom Teilsystem I zum Teilsystem II bis sich eine mittlere Temperatur T_M eingestellt hat. Die Entropieänderung des ersten Teilsystems ist also gegeben durch

$$\Delta S_I = \int_{T_H}^{T_M} \frac{dQ(T)}{T} = -\frac{\Delta Q}{T_{HM}}. \quad (90)$$

Hier wurde eine mittlere Temperatur T_{HM} eingeführt, die zwischen T_H und T_M liegen muss, $T_H > T_{HM} > T_M$ (Mittelwertsatz der Integralrechnung). Analog ändert sich die Entropie des Teilsystems II gemäß

$$\Delta S_{II} = \int_{T_L}^{T_M} \frac{dQ(T)}{T} = \frac{\Delta Q}{T_{LM}}, \quad (91)$$

wobei wiederum eine Mitteltemperatur T_{LM} mit $T_L < T_{LM} < T_M$ eingeführt wurde.

Die Entropieänderung des Gesamtsystems beträgt nun

$$\Delta S = \Delta S_I + \Delta S_{II} = \Delta Q \left(\frac{1}{T_{LM}} - \frac{1}{T_{HM}} \right) > 0. \quad (92)$$

Die Entropieänderung dieses speziellen irreversiblen Prozesses ist also immer positiv.

Die Beobachtung zeigt, dass bei allen realen (irreversiblen) Prozessen die Gesamtentropie des Systems zunimmt. Dies führt nun zur allgemeinen Formulierung des **zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik**:

Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik: (allgemeine Formulierung)

Die Entropie eines isolierten Systemes nimmt niemals ab. Entweder bleibt sie konstant (reversible Prozess) oder sie nimmt zu (irreversibler Prozess).

Die gesamte Entropie eines jeden Systems plus seiner Umgebung wächst in Folge jedes natürlichen Prozesses: $\Delta S = \Delta S_{\text{System}} + \Delta S_{\text{Umgebung}} > 0$

Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik legt fest in welche Richtung natürliche Prozesse ablaufen. So kann man bei einem Film von irreversiblen Prozessen sofort feststellen, ob der Film vorwärts oder rückwärts läuft. Die Entropiezunahme definiert also einen **Zeitpfeil**.

Aufgabe 25: 50kg Wasser bei 20°C werden mit 50kg Wasser bei 24°C vermischt. Wie groß ist die Entropiezunahme unter der Annahme dass $T_{HM} = 23^\circ\text{C}$ und $T_{LM} = 21^\circ\text{C}$?

2.9– Dritter Hauptsatz der Thermodynamik

Die Erniedrigung der Temperatur nahe des absoluten Nullpunktes durch thermodynamische Prozesse ist nur iterativ möglich. Dies führt zum **dritten Hauptsatz der Thermodynamik**:

Dritter Hauptsatz der Thermodynamik:

Es gibt einen absoluten Nullpunkt, der nur asymptotisch erreicht werden kann.

Der Wirkungsgrad einer Carnot-Maschine hängt direkt mit der absoluten Temperatur der aufgenommenen Wärme und der abgegebenen Wärme zusammen,

$$\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_L}{T_H} < 1 \quad (93)$$

und muss als Folge des dritten Hauptsatzes immer kleiner 1 sein.

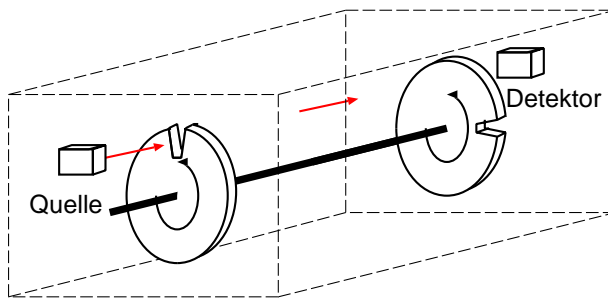
Aufgabe 26: Warum folgt aus dem dritten Hauptsatz, dass der Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine immer kleiner 100% sein muß?

3 – Statistische Mechanik

Im Rahmen der statistischen Mechanik wird der Mikrozustand eines Systems betrachtet, um dadurch statistische Aussagen über makroskopische Größen zu erhalten. Der Zustand eines idealen (wechselwirkungsfreien) Gases kann durch die Verteilung der kinetischen Energie der Gasmoleküle (bei Molekülen gleicher Masse gegeben durch die Geschwindigkeitsverteilung) charakterisiert werden. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Geschwindigkeit eines Gas-Moleküls im thermischen Gleichgewicht wird **Maxwell-Boltzmann-Verteilung** der Geschwindigkeit oder kurz Geschwindigkeitsverteilung genannt.

3.1– Maxwell-Boltzmann-Verteilung

Mithilfe eines Molekularstrahlapparates kann die Geschwindigkeit von Gasmolekülen in eine bestimmte Richtung ermittelt werden.



Dabei treten Gasmoleküle einer Teilchenquelle in Richtung eines Detektors aus. Zwischen Quelle und Detektor befinden sich zwei rotierende Blenden. Je nach Rotationsgeschwindigkeit können nur Moleküle einer bestimmten Geschwindigkeit durch beide Blenden den Detektor erreichen.

Die damit ermittelte Verteilungsfunktion für die Geschwindigkeit in eine Richtung lautet

$$\tilde{f}(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2k_B T}}. \quad (94)$$

Nachdem keine der drei Raumrichtungen $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$ ausgezeichnet ist, lässt sich die Wahrscheinlichkeit, ein Molekül im Geschwindigkeitsintervall $[v_x, v_x + dv_x], [v_y, v_y + dv_y], [v_z, v_z + dv_z]$ zu finden, wie folgt schreiben:

$$\tilde{f}(v_x)dv_x \tilde{f}(v_y)dv_y \tilde{f}(v_z)dv_z = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv_x dv_y dv_z \quad (95)$$

In der Funktion auf der rechten Seite tritt, wie erwartet, nur noch der Geschwindigkeitsbetrag $v := |\vec{v}|$ auf. Die Wahrscheinlichkeit verändert sich also in Kugelschalen mit Radius v . Die Anzahl der Teilchen in einer Kugelschale mit Radius v und Dicke dv , also $[v, v + dv]$, ist

$$dN = \tilde{f}(v_x)\tilde{f}(v_y)\tilde{f}(v_z)4\pi v^2 dv =: f(v)dv. \quad (96)$$

Somit haben wir die Verteilungsfunktion der Geschwindigkeitsbeträge $f(v)$, die sogenannte **Maxwell-Boltzmann-Verteilung** eines Moleküls, gefunden:

$$f(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \quad (97)$$

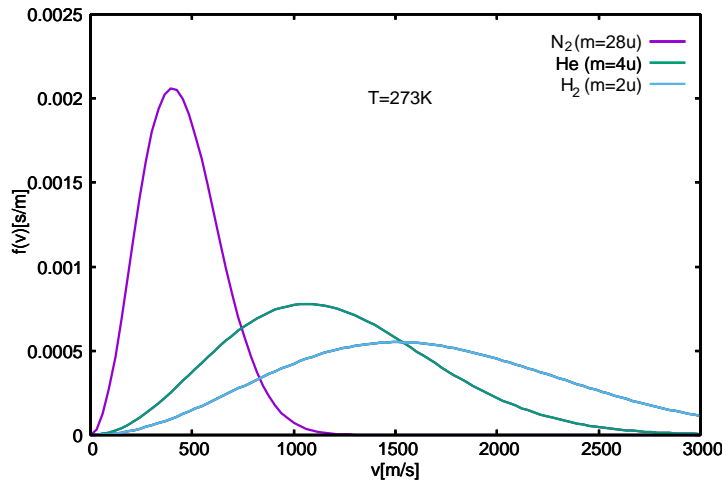
Die Wahrscheinlichkeit ein Molekül in einem Intervall $[v_1, v_2]$ zu finden lautet

$$P(v_1 \leq v \leq v_2) := \int_{v_1}^{v_2} f(v)dv. \quad (98)$$

Aufgabe 27: Wie lautet die detaillierte Herleitung der Maxwell-Boltzmann Geschwindigkeitsverteilung, Gleichung 97, aus dem Produkt der Verteilungen in jede Koordinatenrichtung? Wie verhält sich die Verteilung bei $v \rightarrow 0$ und bei $v \rightarrow \infty$?

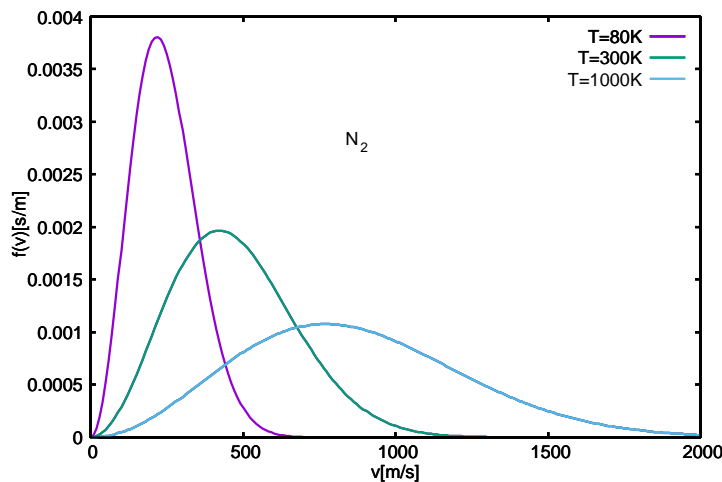
Eigenschaften der Maxwell-Boltzmann-Verteilung:

Die Maxwell-Boltzmann-Verteilung hängt sowohl von der Masse m der Moleküle als auch von der absoluten Temperatur T ab.



Je größer die Masse m der Moleküle ist, desto langsamer werden sich, bei gegebener Temperatur T , die Moleküle im Mittel bewegen, siehe Verteilung für Stickstoff, Helium und Wasserstoff (Massenzahl m in atomaren Masseneinheiten u).

Je höher die absolute Temperatur T ist, desto schneller werden sich die Moleküle im Mittel bewegen, siehe N_2 -Verteilung für 80K, 300K und 1000K.



Die **wahrscheinlichste Geschwindigkeit** v_P der Maxwell-Boltzmann-Verteilung kann aus der Bedingung $df(v)/dv \equiv 0$ berechnet werden:

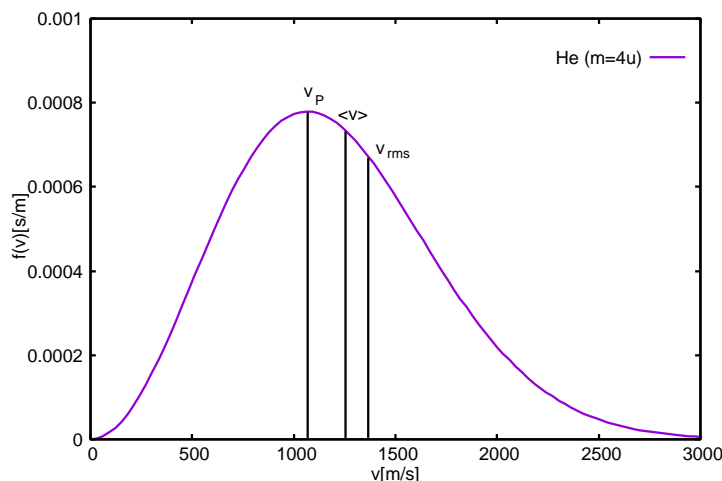
$$v_P = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \quad (99)$$

Die **mittlere Geschwindigkeit** $\langle v \rangle$ liegt aufgrund der Asymmetrie der Verteilung oberhalb der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit,

$$\langle v \rangle = \int_0^\infty v f(v) dv = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}. \quad (100)$$

Die mittlere kinetische Energie der Moleküle hängt vom Mittelwert der Geschwindigkeitsquadrate ab, $\langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{m}{2} \langle v^2 \rangle$. Mithilfe der Verteilung kann die **root-mean-square Geschwindigkeit** $v_{\text{rms}} := \sqrt{\langle v^2 \rangle}$ berechnet werden,

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}. \quad (101)$$



Die rms-Geschwindigkeit liegt oberhalb der mittleren Geschwindigkeit.

Aufgabe 28: Wie lautet die Herleitung der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit v_P und der mittleren Geschwindigkeit $\langle v \rangle$ und der rms-Geschwindigkeit v_{rms} ?

Berechnung der Maxwell-Boltzmann-Integrale

Die wahrscheinlichste Geschwindigkeit v_P , Gleichung 99, ergibt sich aus der Berechnung des Extremwertes von $f(v)$. Die mittlere Geschwindigkeit $\langle v \rangle$, Gleichung 100, folgt durch eine einfache partielle Integration. Die Berechnung der Normierung der Maxwell-Boltzmann Verteilung $P(-\infty \leq v \leq \infty) \equiv 1$, und die Berechnung des mittleren Geschwindigkeitsquadrates $\langle v^2 \rangle$, Gleichung 101, erfolgt zweckmässigerweise mithilfe einer sogenannten erzeugenden Funktion, $E(\alpha)$:

$$E(\alpha) := \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha v^2} dv \quad (102)$$

Ist das Integral der erzeugende Funktion bekannt, können das Integral der Normierung und des mittleren Geschwindigkeitsquadrates durch Ableitungen nach α berechnet werden:

$$-\frac{dE(\alpha)}{d\alpha} = \int_{-\infty}^{\infty} v^2 e^{-\alpha v^2} dv \quad (103)$$

$$\frac{d^2 E(\alpha)}{d\alpha^2} = \int_{-\infty}^{\infty} v^4 e^{-\alpha v^2} dv \quad (104)$$

Diese beide Integrale sind, bis auf konstante Vorfaktoren, gerade die gesuchten Integrale (beachte den Unterschied in den Integrationsgrenzen, der aber ebenfalls nur zu einem Faktor 2 führt. Warum?)

Die Aufgabe reduziert sich nun auf die Berechnung der erzeugenden Funktion, Gleichung 102. Partielle Integration oder Substitution führt hier nicht zum Ziel führt (warum? bitte versuchen) - daher wird auf einen Trick von C. F. Gauss zurückgegriffen. Das Quadrat der erzeugenden Funktion ist gerade das Produkt zweier Integrale (im zweiten Integral muss die Integrationsvariable auf w umbenannt werden):

$$[E(\alpha)]^2 = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha v^2} dv \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha w^2} dw \quad (105)$$

Mithilfe der Substitution $x := \sqrt{\alpha}v$ im ersten Integral und $y := \sqrt{\alpha}w$ erhält man ein Integral über die gesamte 2-dimensionale x-y-Ebene \mathbb{R}^2 :

$$[E(\alpha)]^2 = \frac{1}{\alpha} \int_{\mathbb{R}^2} dx dy e^{-(x^2+y^2)} \quad (106)$$

Der Integrand hängt nur vom Radialabstand des Punktes (x, y) vom Ursprung, also von $r^2 := x^2 + y^2$, ab. Anstelle einer Integration über \mathbb{R}^2 in Kartesischen Koordinaten (x, y) kann die Integration in Polarkoordinaten (r, ϕ) auch über infinitesimale Kreise mit Fläche $2r\pi dr$ erfolgen:

$$[E(\alpha)]^2 = \frac{\pi}{\alpha} \int_0^{\infty} 2r e^{-r^2} dr = \frac{\pi}{\alpha} \quad (107)$$

Somit ist der Ausdruck für die erzeugende Funktion in expliziter Form berechnet:

$$E(\alpha) = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad (108)$$

Durch Ableitung der so erhaltenen erzeugenden Funktion folgen nun die Werte der Integrale für die Normierung und das mittlere Geschwindigkeitsquadrates.

Aufgabe 29: Wird die Normierungsbedingung $P(-\infty \leq v \leq \infty) \equiv 1$ von der Maxwell-Boltzmann-Verteilung erfüllt? Was ergibt die Berechnung der rms-Geschwindigkeit v_{rms} ?

3.2– Entropie und Wahrscheinlichkeit

Die Entropie eines statistischen Systems ist gleichbedeutend dem maximalen Grad der Unbestimmtheit, d.h. ein Maß für die Unordnung eines Systems (z.B. von Molekülen).

Grad der Unbestimmtheit (Informations-Entropie)

Betrachte eine Schar von Ereignissen i mit $(i = 1, 2, 3, \dots, W)$, welche mit einer Wahrscheinlichkeit w_i eintreffen (z.B. ein bestimmtes Würfel- Ergebnis). Für die Wahrscheinlichkeiten gilt:

$$\sum_{i=1}^W w_i = 1 \quad (109)$$

$$0 \leq w_i \leq 1 \quad (110)$$

Gesucht sei eine Funktion, welche den Informationsgewinn bei Eintritt des Ereignisses i quantifiziert. Diese Informationsfunktion $I(w_i)$ soll eine monoton fallende Funktion der Eintrittswahrscheinlichkeit w_i sein. Der Informationsgehalt eines mit Sicherheit eintretenden Ereignisses sollte dabei null, der Informationsgehalt bei Eintritt eines sehr seltenen Ereignisses hingegen unendlich sein. Beim gleichzeitigen Eintritt von zwei Ereignissen multiplizieren sich die Wahrscheinlichkeiten, während sich die Informationen summieren:

$$I(1) \stackrel{!}{=} 0 \quad (111)$$

$$I(0) \stackrel{!}{\rightarrow} \infty \quad (112)$$

$$I(w_1 w_2) \stackrel{!}{=} I(w_1) + I(w_2) \quad (113)$$

Diese Vorgaben werden alle vom Logarithmus erfüllt und wir erhalten, mit einer beliebigen Konstanten k

$$I(w_i) = -k \ln(w_i). \quad (114)$$

Nachdem jedes Ereignis nur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit eintritt, kann auch der Informationsgehalt des nächsten Ereignisses nicht vorhergesagt werden. Für jede Schar von Ereignissen kann hingegen der Mittelwert der zu erwartenden Information berechnet werden:

$$S'(w_1, w_2, \dots, w_W) := -k \sum_{i=1}^W w_i \ln(w_i) \quad (115)$$

Je grösser der zu erwartende mittlere Informationsgewinn ist, desto unbestimmter war die ursprünglich Schar von Ereignissen. Der maximale Grad der Unbestimmtheit, die Entropie, ergibt sich also für die Schar von Ereignissen i , welche den mittleren Informationsgewinn maximiert:

$$S := \max_{\text{alle } w_i} S'(w_1, w_2, \dots, w_W) = \max_{\text{alle } w_i} \left(-k \sum_{i=1}^W w_i \ln(w_i) \right) \quad (116)$$

Zur Berechnung dieses Maximums, unter Einhaltung der Nebenbedingung in Gleichung 109, wird folgende Funktion definiert (Methode der Lagrange'schen Multiplikatoren):

$$f(w_1, w_2, \dots, w_W, \alpha) := S'(w_1, w_2, \dots, w_W) + k\alpha \left(1 - \sum_{i=1}^W w_i \right) \quad (117)$$

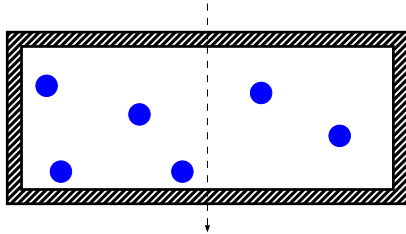
Das Maximum dieser Funktion ergibt sich gerade aus der Bedingung, dass die Ableitung nach jeder der Variablen verschwinden muss, also $\partial f / \partial w_i \stackrel{!}{=} 0$ für alle w_i und $\partial f / \partial \alpha \stackrel{!}{=} 0$. Das so erhaltenene Gleichungssystem ergibt maximale Unordnung, wenn die Wahrscheinlichkeit aller Ereignisse gleich ist,

$$w_i = \frac{1}{W} \quad \forall i. \quad (118)$$

Aufgabe 30: Wie lauten die Zwischenschritte für die Berechnung der Wahrscheinlichkeiten maximaler Unordnung, Gleichung 118? Wie lautet die Entropie S für die Anordnung maximaler Unordnung?

Entropie eines Makrozustandes

Im Rahmen der kinetischen Gastheorie wurden die makroskopischen Eigenschaften von Gasen (p, T) auf den mikroskopischen Zustand ($\langle E_{\text{kin}} \rangle$) der Teilchen zurückgeführt. Wie lässt sich nun der zweite Hauptsatz aus der Statistik der Teilchen verstehen?



Betrachten wir hierzu einen isolierten Kasten mit $N = 6$ Molekülen mit einer gedachten Unterteilung in zwei Hälften. Es gibt nun 6 verschiedene **Makrozustände** diese Teilchen auf die beiden Hälften zu verteilen, gegeben durch die Teilchenanzahl links N_l und rechts N_r . Aufgrund der Ununterscheidbarkeit der Teilchen gibt es mehrere **Mikrozustände** die den selben Makrozustand darstellen.

N_l	N_r	$W = \text{Anzahl der Mikrozustände}$	Entropie [10^{-23}J/K]
6	0	1	0
5	1	6	2.47
4	2	15	3.74
3	3	20	4.13

In Gleichung 118 wurde gezeigt, dass jeder Mikrozustand (also jedes Ereignis) gleich wahrscheinlich ist, $w_i \equiv 1/W$ und daher der Makrozustand mit hoher Wahrscheinlichkeit dem Zustand mit den meisten äquivalenten Mikrozuständen entspricht. Im obigen Beispiel entspricht dieser Zustand maximaler Entropie dem Zustand in dem alle Teilchen gleichmäßig auf die beide Hälften verteilt sind. Die Gleichung 116, für $w_i \equiv 1/W$ ergibt verknüpft nun die Entropie mit der Anzahl der Mikrozustände (**Ludwig Boltzmann**):

$$S := k_B \ln W \quad (119)$$

Der Vergleich mit der Entropie der phänomenologischen Thermodynamik zeigt, dass die bis dato beliebige Konstante k gerade die Boltzmann Konstante k_B ist.

Der zweite Hauptsatz ist demnach vom Standpunkt der statistischen Physik lediglich eine statistische Aussage über den wahrscheinlichsten Endzustand.

Wir haben nun eine Vorgehensweise für die statistische Beschreibung eines thermodynamischen Systems und folglich die Herleitung der Verteilungsfunktion (z.B. die Maxwell-Boltzmann-Verteilung) für einen gegebenen Makrozustand gefunden:

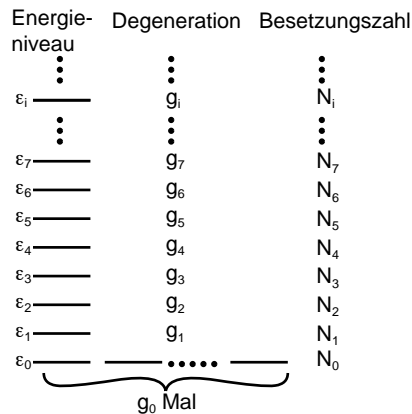
- Drücke die Anzahl der möglichen Mikrozustände des betrachteten Systems durch eine zu bestimmende Verteilungsfunktion aus (z.B. Anzahl der Teilchen pro Energie)
- Drücke den Makrozustand als Nebenbedingung für die zu bestimmende Verteilungsfunktion aus
- Ermittle die Verteilungsfunktion mit der maximalen Anzahl Mikrozustände (also maximaler Entropie) unter Berücksichtigung der Nebenbedingungen (Extremwert mit Nebenbedingungen als Lagrange'sche Multiplikatoren)
- Die extremale Verteilungsfunktion entspricht gerade der gesuchten Verteilungsfunktion

Somit ist die Verteilungsfunktion des Mikrozustandes und daher die vollständige statistische Beschreibung des Mikrozustandes gefunden.

Aufgabe 31: Wie lautet die Entropieänderung für eine Volumsreduktion von V_1 nach V_2 eines isolierten Systems mit N Teilchen?

3.3– Maxwell-Boltzmann Statistik

Gegeben sei ein Behälter mit fixem Volumen V und einer fixen Anzahl N gleicher wechselwirkungsfreier Teilchen mit Gesamtenergie U (Makrozustand).



Jedes Teilchen unseres Systems kann nur diskrete Energien annehmen, welche durch die Energieniveaus ϵ_i gegeben sind. (Diese Bedingung drückt einerseits die tatsächlich diskreten Energieniveaus eines quantenmechanischen Systems aus, im Grenzwert beliebig klein gewählte Energieabstufungen wird dadurch aber auch der Fall kontinuierlicher Energiewerte wie z.B. bei der klassischen kinetischen Energie abgedeckt). Als vereinfachende Annahme wurden äquidistante Energieniveaus dargestellt. Jedes der Energieniveaus kann degeneriert sein, d.h. es existieren jeweils g_i unabhängige Zustände gleicher Energie ϵ_i (z.B. gleiche kinetische Energie in 3 unabhängige Richtungen).

Gesucht ist nun die Anzahl Teilchen auf jedem Energieniveau, N_i , die sogenannte **Besetzungszahl**, welche, unter Einhaltung der Nebenbedingungen (Makrozustand), die Anzahl der möglichen Mikrozustände und daher die Entropie maximiert.

Als Nebenbedingungen muss die Summe aller Besetzungszahlen der fixe Teilchenanzahl N entsprechen und die Summe der Energien aller Teilchen der Gesamtenergie U :

$$\sum_i N_i \stackrel{!}{=} N \quad (120)$$

$$\sum_i N_i \epsilon_i \stackrel{!}{=} U \quad (121)$$

(Diese Wahl der Randbedingungen wird als mikrokanonische Gesamtheit bezeichnet).

Unter der Annahme unterscheidbarer Teilchen (jedes Molekül kann mit einer eindeutigen "Nummer" versehen werden) wird nun die Anzahl möglicher Mikrozustände, bei gegebenen Besetzungszahlen N_i der Energieniveaus ϵ_i , gesucht. Die Anzahl möglicher Anordnungen von N unterscheidbaren Teilchen ist durch $N! = N(N-1)(N-2)\dots 3 \cdot 2 \cdot 1$ gegeben. (Das erste Teilchen kann aus N Plätzen auswählen, das zweite aus den verbleibenden $N-1$ das dritte aus $N-2$ und so weiter.) Die Anzahl Möglichkeiten N_0 Teilchen aus N auszuwählen ist nun durch die Anzahl möglicher Anordnungen aller Teilchen, $N!$, geteilt durch die möglichen Anordnungen der ausgewählten Teilchen, $N_0!$, und geteilt durch die möglichen Anordnungen der verbleibenden Teilchen, $(N-N_0)!$, gegeben (da ja die Reihenfolge der ausgewählten und die Reihenfolge der nicht ausgewählten Teilchen irrelevant ist). Jedes dieser N_0 Teilchen kann nun einem beliebigen der g_0 verschiedenen Zustände mit Energie ϵ_0 zugeordnet werden, d.h. es gibt $g_0^{N_0}$ mögliche Kombinationen. Die Anzahl Mikrozustände für N_0 , d.h. die Anzahl der Möglichkeiten N_0 Teilchen auf die g_0 unterscheidbaren Zustände der Energie ϵ_0 zu verteilen, ist nun gegeben durch

$$W_0 = \frac{N!}{N_0!(N-N_0)!} g_0^{N_0}. \quad (122)$$

Aus den verbleibenden $N-N_0$ Teilchen werden die N_1 Teilchen des Energieniveaus ϵ_1 ausgewählt wie folgt:

$$W_1 = \frac{(N-N_0)!}{N_1!(N-N_0-N_1)!} g_1^{N_1} \quad (123)$$

Analog berechnet sich die Anzahl der Mikrozustände zu den höheren Energieniveaus.

Aufgabe 32: Wieviele Möglichkeiten gibt es, aus 5 Teilchen, 3 Teilchen auszuwählen und auf 2 Plätze zu verteilen? Deckt sich das Resultat mit der obigen Formel?

Anzahl der Mikrozustände:

Die Gesamtanzahl aller möglichen Mikrozustände N unterscheidbarer Teilchen ergibt sich aus dem Produkt der Mikrozustände der einzelnen Energieniveaus:

$$W = \prod_i W_i = \frac{N! g_0^{N_0}}{N_0! (N - N_0)!} \frac{(N - N_0)! g_1^{N_1}}{N_1! (N - N_0 - N_1)!} \frac{(N - N_0 - N_1)! g_2^{N_2}}{N_2! (N - N_0 - N_1 - N_2)!} \cdots = N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \quad (124)$$

Dieser ursprünglich von Boltzmann präsentierte Ausdruck resultiert in einer physikalischen falschen Entropie (Gibb'sches Paradoxon), welches in der falschen Annahme unterscheidbarer Teilchen begründet ist. Laut Quantenphysik sind gleichartige Teilchen vollkommen identisch und daher prinzipiell ununterscheidbar. Für ununterscheidbare Teilchen reduziert sich die Anzahl der Mikrozustände näherungsweise um den Faktor $1/N!$ und die korrigierte Anzahl der Mikrozustände (korrigierte Boltzmann Statistik) lautet:

$$W \approx \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \quad (125)$$

Das Maximum der Funktion $\ln(W(N_0, N_1, N_2, \dots))$ unter den Nebenbedingungen, Gleichungen 120 und 121 ergibt die Besetzungszahlen zur maximalen Entropie. Wir definieren wieder eine Funktion, welche die zu maximierende Funktion und die Nebenbedingungen beinhaltet (Lagrange'sche Multiplikatoren),

$$f(N_0, N_1, N_2, \dots, \alpha, \beta) := \ln(W(N_0, N_1, N_2, \dots)) + \alpha(N - \sum_i N_i) + \beta(U - \sum_i N_i \epsilon_i). \quad (126)$$

Der Extremwert ergibt sich aus den Bedingungen $\partial f / \partial N_i \stackrel{!}{=} 0$, $\partial f / \partial \alpha \stackrel{!}{=} 0$ und $\partial f / \partial \beta \stackrel{!}{=} 0$.

In realen System sind die Besetzungszahlen typischerweise große Zahlen, d.h. $N_i \gg 1$ und die Fakultäten können durch die Stirling-Formel approximiert werden,

$$\ln(n!) \approx n \ln(n) - n, \quad \text{falls } n \gg 1. \quad (127)$$

Die zu maximierende Funktion vereinfacht sich unter Verwendung der Stirling-Approximation zu:

$$f(N_0, N_1, N_2, \dots, \alpha, \beta) \approx \sum_i N_i (\ln(g_i) - \ln(N_i) + 1) + \alpha(N - \sum_i N_i) + \beta(U - \sum_i N_i \epsilon_i) \quad (128)$$

Das Extremum wird nun mit $\partial f / \partial N_i \stackrel{!}{=} 0$ berechnet und die gesuchten Besetzungszahlen lauten:

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i}} \quad (129)$$

Die Entropie $S = k_B \ln(W)$ zu den erhaltenen Besetzungszahl folgt aus den Gleichungen 129 und 125,

$$S = k_B \left(\sum_i N_i + \alpha \sum_i N_i + \beta \sum_i N_i \epsilon_i \right) = k_B N + \alpha k_B N + \beta k_B U. \quad (130)$$

Im letzten Ausdruck wurden die Nebenbedingungen eingesetzt. Die Unbekannten α und β folgen durch Vergleich mit der Entropie bei konstant gehaltenen makroskopischen Variablen U, V und N , Gleichung 38:

$$S(U, V, N) = \frac{U + pV - \mu N}{T} \quad (131)$$

Die statistisch berechnete Entropie, Gleichung 130, stimmt mit der phänomenologischen Entropie, Gleichung 131, unter Verwendung der idealen Gasgleichung überein falls $\alpha \equiv -\mu/k_B T$ und $\beta \equiv 1/k_B T$. Die Besetzungszahlen der Maxwell-Boltzmann Verteilung lauten nun (in Übereinstimmung mit Gleichung 94):

$$\frac{N_i}{g_i} = e^{-\frac{\epsilon_i - \mu}{k_B T}} \quad (132)$$

Aufgabe 33: Wieviele Möglichkeiten gibt es, aus 5 Teilchen, 3 Teilchen auszuwählen und auf 2 Plätze zu verteilen? Deckt sich das Resultat mit der obigen Formel?

Barometrische Höhenformel:

Die vertikale Verteilung der Gasteilchen in der Atmosphäre zeigt eine Abnahme des Luftdruckes mit der Höhe h . Wir beschränken uns hier auf den Fall konstanter Temperatur, d.h. die Höhenabnahme der Lufttemperatur wird vernachlässigt. Zur Herleitung der Druckfunktion $p(h)$ betrachten wir die Abhängigkeit der Besetzungszahl von der Energie der Teilchen, Gleichung 132. Die Energie $E(h)$ eines Teilchens auf Höhe h setzt sich aus der kinetischen Energie und der potentiellen Energie mgh (bezogen z.B. auf die Erdoberfläche mit Höhe $h = 0$) zusammen. Während die kinetische Energie bei gleicher Temperatur im Mittel höhenunabhängig ist, variiert die potentielle Energie. Bezeichnen wir die Energie der Höhe h_i mit $\epsilon_i \equiv E(h_i)$ und die Besetzungszahl $N(h_i) = N_i$ folgt für das Verhältnis der mittleren Besetzungszahlen:

$$\frac{N(h_1)}{N(h_2)} = \frac{e^{-\frac{E(h_1)}{k_B T}}}{e^{-\frac{E(h_2)}{k_B T}}} = e^{-\frac{\Delta E_{\text{pot}}}{k_B T}} = e^{-\frac{mg\Delta h}{k_B T}} \quad (133)$$

Bei hinreichend großer Teilchenanzahl verhalten sich die Teilchendichten gleich der mittleren Besetzungszahl. Mit der Gleichung des idealen Gases wird die Teilchendichte durch Druck und Temperatur ausgedrückt,

$$\frac{n(h)}{V} = \frac{p(h)}{k_B T}. \quad (134)$$

Eingesetzt in Gleichung 133 erhalten wir (bei konstanter Temperatur) die gesuchte **barometrische Höhenformel** bezogen auf den Luftdruck p_0 auf Höhe $h = 0$:

$$p(h) = p_0 e^{-\frac{mgh}{k_B T}} \quad (135)$$

N.B.: In der Herleitung der Höhenformel wurde implizit eine dichte Atmosphäre angenommen, in der die Energie der Moleküle gemäß Gleichverteilungssatz auf alle Energie-Freiheitsgrade gleichmäßig verteilt ist.

Gültigkeit der Maxwell-Boltzmann-Statistik:

Die Maxwell-Boltzmann-Statistik und daher die Maxwell-Boltzmann Verteilung wurde unter sehr allgemeinen Bedingungen hergeleitet. Bei gegebener Temperatur sinkt die Wahrscheinlichkeit ein Teilchen mit hoher Energie anzutreffen proportional zum sogenannten Boltzmann-Faktor:

$$P(E) \propto e^{-\frac{E}{k_B T}} \quad (136)$$

Für $E \gg k_B T$, d.h. im Bereich niedriger Besetzungszahlen, drückt der Boltzmann-Faktor die exponentielle Abnahme der Teilchendichte mit steigender Energie aus.

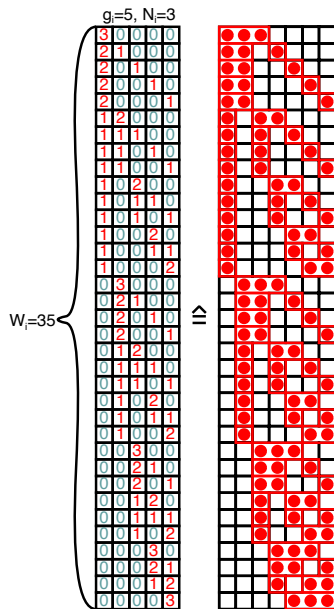
Bei hoher Teilchendichte, bzw. tiefen Temperaturen werden quantenmechanische Effekte relevant und die Maxwell-Boltzmann Statistik kann nicht mehr verwendet werden. Quantenmechanische Teilchen werden gemäss ihres "Eigendrehimpulses" (genannt **Spin**) in zwei fundamental unterschiedliche Gruppen eingeteilt:

- **Bosonen:** Teilchen mit ganzzahligem Spin (z.B. mit Spin $0, \pm 1\hbar, \pm 2\hbar, \dots$) verhalten sich gemäß der **Bose-Einstein Statistik**, in der mehrere ununterscheidbare Teilchen den gleichen Zustand einnehmen können. Vertreter der Bosonen sind z.B. die "Lichtteilchen", genannt **Photonen** mit Spin $\pm 1\hbar$ oder das Higgs-Teilchen mit Spin 0.
- **Fermionen:** Teilchen mit halbzahligem Spin (z.B. mit Spin $\pm \hbar/2, \pm 3\hbar/2, \dots$) verhalten sich gemäß der **Fermi-Dirac Statistik**, in der jeder mögliche Zustand nur von maximal einem Teilchen eingenommen werden darf (Diese Bedingung wird **Pauli-Prinzip** genannt). Vertreter der Bosonen sind z.B. **Elektronen** mit Spin $\pm \hbar/2$ oder Protonen und Neutronen mit ebenfalls Spin $\pm \hbar/2$

Aufgabe 34: Die Gewichtskraft einer Luftsäule mit Querschnitt A und Höhe dh ist gegeben durch die Massendichte ρ und die Erdbeschleunigung, $dF = \rho g A dh$. Leite daraus eine Formel für die Druckzunahmen über die Höhe her (bei konstanter Temperatur) und vergleiche mit Gleichung 135.

3.4– Bose-Einstein Statistik

Teilchen mit ganzzahligem Spin, wie z.B. die Quanten des Lichtes (**Photonen**) oder He-Kerne, folgen laut Quantentheorie der Bose-Einstein-Statistik. Jeder mögliche Zustand kann von beliebig vielen **Bosonen** gleichzeitig besetzt sein, wobei Teilchen im gleichen Zustand prinzipiell ununterscheidbar sind. Analog zur Herleitung der Maxwell-Boltzmann-Statistik betrachten wir wieder einen Behälter mit fixem Volumen V und einer fixen Anzahl N gleicher wechselwirkungsfreier Bosonen mit Gesamtenergie U (Makrozustand).



Jedes Boson unseres Systems kann nur diskrete Energien annehmen, ϵ_i , welche g_i -fach entartet sind, d.h. es gibt zu jeder Energie ϵ_i eine Anzahl g_i unterscheidbarer Zustände. Im Falle des Photons sind das z.B. die beiden möglichen Laufrichtungen (rechts- bzw. linkslaufende Welle). Gesucht ist nun wieder die Besetzungszahl N_i jedes Energieniveaus, welche unter Einhaltung des Makrozustandes die Anzahl der Mikrozustände maximiert.

Die korrekte Anzahl von Mikrozuständen für N_i Bosonen auf dem Energieniveau ϵ_i entspricht gerade der Anzahl Möglichkeiten N_i ununterscheidbare Teilchen auf g_i Plätze zu verteilen. Der Fall von $N_i = 3$ Teilchen auf $g_i = 5$ äquivalenten Plätzen ist in der linken Spalte des Diagramms angeführt. Jeder der g_i -Plätze kann von N_i oder weniger Bosonen besetzt sein, die Gesamtzahl aller Bosonen auf dem Energieniveau g_i sollte N_i betragen. Es kann leicht gezeigt werden (siehe rechte Spalte des Diagramms), dass die Anzahl der Möglichkeiten N_i Teilchen mit Mehrfachbelegung auf g_i Plätze zu verteilen gerade der Anzahl, N_i Teilchen mit Einfachbelegung auf $N_i + g_i - 1$ Plätze zu verteilen, entspricht.

Die korrekte Anzahl der Mikrozustände für die Energie ϵ_i mit g_i ist nun gegeben durch die Anzahl der Möglichkeiten N_i aus $N_i + g_i - 1$ zu wählen,

$$W_i = \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i!(g_i - 1)!}. \quad (137)$$

Die Gesamtanzahl aller möglichen Mikrozustände ist das Produkt der Möglichkeiten jedes Energieniveaus,

$$W = \prod_i W_i = \prod_i \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i!(g_i - 1)!}. \quad (138)$$

Gesucht ist wieder die **Besetzungszahl**, welche, unter Einhaltung der Nebenbedingungen, Gleichung 120 und 121, die Anzahl der möglichen Mikrozustände W und daher die Entropie maximiert. Wir definieren wieder eine Funktion, welche die zu maximierende Funktion und die Nebenbedingungen beinhaltet (Lagrange'sche Multiplikatoren),

$$f(N_0, N_1, N_2, \dots, \alpha, \beta) := \ln(W(N_0, N_1, N_2, \dots)) + \alpha(N - \sum_i N_i) + \beta(U - \sum_i N_i \epsilon_i), \quad (139)$$

und suchen den Extremwert mit den Bedingungen $\partial f / \partial N_i \stackrel{!}{=} 0$, $\partial f / \partial \alpha \stackrel{!}{=} 0$ und $\partial f / \partial \beta \stackrel{!}{=} 0$.

Unter Verwendung der Stirling-Formel, Gleichung 127, im Falle $N_i > 1$ und $g_i > 1$ folgt analog zur Maxwell-Boltzmann-Statistik die gesuchte Besetzungszahl von N_i der **Bose-Einstein-Statistik**:

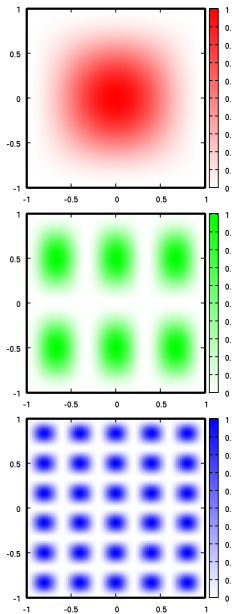
$$\frac{N_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_i - \mu}{k_B T}} - 1} \quad (140)$$

Im Falle von Photonen ist die Teilchenzahl N nicht fixiert, und daher nur die Energie-Nebenbedingung zu erfüllen. Als Folge verschwindet für Photonen das chemische Potential, $\mu \equiv 0$.

Aufgabe 35: Leite die Besetzungszahl, Gleichung 140 aus dem Extremum der Funktion 139 ab.

3.5– Hohlraumstrahlung

Die thermische Bewegung der Moleküle bei $T > 0K$ bewirkt eine Emission von elektromagnetischer Strahlung. Die Energie dieser Strahlung ist frequenzabhängig, je nach thermischem Zustand der emittierenden Oberfläche. In gleicher Weise absorbiert jedes Molekül einer Oberfläche einfallende elektromagnetische Strahlung. In einem (hypothetisch) idealen Hohlraum konstanter Temperatur bildet sich daher ein Gleichgewicht zwischen der Oberfläche der Temperatur T und der (Wärme-)Strahlung im Hohlraum aus. Die Energiedichte (Energie pro Volumen) dieser Hohlraumstrahlung in Abhängigkeit der Strahlungsfrequenz ν , die sogenannte **spektrale Energiedichte** $u(\nu)$, folgt aus der Bose-Einstein-Statistik, Gleichung 140.



Ohne Beschränkung der Allgemeinheit betrachten wir einen würfelförmigen Hohlraum mit Kantenlänge L . Die elektromagnetische Welle (das Photon) mit der größtmöglichen Wellenlänge und daher kleinstmöglichen Frequenz ist eine stehende Halbwelle in jeder Richtung (siehe rote Abbildung in 2-d). Höhere erlaubte Frequenzen bestehen z.B. aus l stehenden Halbwellen in x -Richtung, m stehenden Halbwellen in y und n in z -Richtung. Das Intensitätsmuster (genannt **Schwingungsmodus**, das Quadrat der Wellenamplitude) für $(l, m) = (3, 2)$ ist in grün, das Intensitätsmuster für $(l, m) = (5, 6)$ in blau dargestellt.

Die möglichen Frequenz ν berechnen sich aus den Kehrwerten der Wellenlängen in jeder Richtung und der Lichtgeschwindigkeit c (siehe Wellenlehre, PhysikII):

$$\nu(m, n, l) = \frac{c}{2L} \sqrt{l^2 + m^2 + n^2} \quad (141)$$

Die erlaubten Frequenzen sind folglich durch die Punkte in einem Würfel mit diskreter x -Koordinate l , y -Koordinate m und z -Koordinaten n (mit $l, m, n \in \mathbb{N}$) gegeben, die zugehörige Frequenz ist der Radialabstand des Punktes (l, m, n) multipliziert mit $c/2L$. Jede dieser stehenden Wellen wird durch die Überlagerung von 2 gegenläufigen Wellen erzeugt. Die Anzahl der Schwingungsmoden M bis zur Frequenzen ν ergibt ($2 \times$ Anzahl Punkte im "Kugel-Achtel"):

$$M(\nu) = 2 \frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} \nu^3 \left(\frac{2L}{c} \right)^3 = \frac{8\pi}{3c^3} \nu^3 V \quad (142)$$

Unter Verwendung der Modendichte $m := M/V$ folgt die Änderung der Modendichte als Funktion der Frequenz, die **spektrale Modendichte** $\rho(\nu) := dm/d\nu = 8\pi\nu^2/c^3$.

In der klassischen Thermodynamik (Gleichverteilungssatz) würde jedem Freiheitsgrad (2 Polarisationen) die Energie $kT/2$ zugeordnet werden und daher die spektrale Energiedichte $u(\nu) = \rho(\nu)kT \propto \nu^2$ folgen, d.h. die Energiedichte der Hohlraumstrahlung bei hohen Frequenzen beliebig hoch ansteigen.

Um diesen offensichtlichen Widerspruch zu beseitigen, postulierte Max Planck (1900), dass die Energie eines Photons durch die Frequenz gegeben ist, d.h. die Energieniveaus durch ν unterscheidbar sind,

$$E(\nu) \equiv h\nu, \quad (143)$$

mit der Hilfsgröße h , dem sogenannten **Planck'schen Wirkungsquantum**, $h = 6.626 \times 10^{-34} Js$.

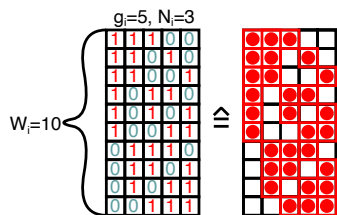
Die spektrale Energiedichte für Photonen unter Verwendung der Bose-Einstein-Statistik, Gleichung 140 mit $\mu = 0$, ist die Photonenanzahl N_ν des Energieniveaus $\epsilon_\nu = h\nu$ (mit $g_\nu = 1$) multipliziert mit der spektralen Modendichte, $\rho(\nu)$, das **Planck'sche Strahlungsgesetz**:

$$u(\nu) = \rho(\nu)N(\nu)h\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} \quad (144)$$

Aufgabe 36: Reduziert sich das Planck'sche Strahlungsgesetz für niedrigere Frequenzen auf das Resultat der klassischen Thermodynamik, $u(\nu) = \rho(\nu)kT$?

3.6– Fermi-Dirac Statistik

Teilchen mit halbzahligem Spin, wie z.B. **Elektronen**, **Protonen** oder **Neutronen** folgen laut Quantentheorie der Fermi-Dirac-Statistik und unterliegen daher dem **Pauli-Prinzip**. Jeder mögliche Zustand kann demzufolge nur von maximal einem **Fermion** besetzt sein, wobei Teilchen im gleichen Zustand prinzipiell ununterscheidbar sind. (Die Teilchen können also nicht "durchnummeriert" werden.) Analog zur Herleitung der Maxwell-Boltzmann-Statistik betrachten wir wieder einen Behälter mit fixem Volumen V und einer fixen Anzahl N gleicher wechselwirkungsfreier Bosonen mit Gesamtenergie U (Makrozustand).



Jedes Fermion unseres Systems kann nur diskrete Energien annehmen, ϵ_i , welche g_i -fach entartet sind, d.h. es gibt zu jeder Energie ϵ_i eine Anzahl g_i unterscheidbarer Zustände. Im Falle des Elektrons sind das z.B. die beiden möglichen Spin-Freiheitsgrade. Gesucht ist nun wieder die Besetzungszahl N_i jedes Energieniveaus, welche unter Einhaltung des Makrozustandes die Anzahl der Mikrozustände maximiert.

Die korrekte Anzahl von Mikrozuständen für N_i Fermionen auf dem Energieniveau ϵ_i entspricht gerade der Anzahl Möglichkeiten N_i ununterscheidbare Teilchen aus g_i Plätzen zu verteilen. Der Fall von $N_i = 3$ Teilchen auf $g_i = 5$ äquivalenten Plätzen ist im Diagramms angeführt.

Die Anzahl Mikrozustände der Energie ϵ_i ist gerade die Anzahl der Möglichkeiten N_i aus g_i zu wählen,

$$W_i = \frac{g_i!}{N_i!(g_i - N_i)!}. \quad (145)$$

Die Gesamtanzahl aller möglichen Mikrozustände ist das Produkt der Möglichkeiten jedes Energieniveaus,

$$W = \prod_i W_i = \prod_i \frac{g_i!}{N_i!(g_i - N_i)!}. \quad (146)$$

Gesucht ist wieder die **Besetzungszahl**, welche, unter Einhaltung der Nebenbedingungen, Gleichung 120 und 121, die Anzahl der möglichen Mikrozustände W und daher die Entropie maximiert. Wir definieren wieder eine Funktion, welche die zu maximierende Funktion und die Nebenbedingungen beinhaltet (Lagrange'sche Multiplikatoren),

$$f(N_0, N_1, N_2, \dots, \alpha, \beta) := \ln(W(N_0, N_1, N_2, \dots)) + \alpha(N - \sum_i N_i) + \beta(U - \sum_i N_i \epsilon_i), \quad (147)$$

und suchen den Extremwert mit den Bedingungen $\partial f / \partial N_i \stackrel{!}{=} 0$, $\partial f / \partial \alpha \stackrel{!}{=} 0$ und $\partial f / \partial \beta \stackrel{!}{=} 0$.

Unter Verwendung der Stirling-Formel, Gleichung 127, im Falle $N_i > 1$ und $g_i > 1$ folgt analog zur Maxwell-Boltzmann-Statistik die gesuchte Besetzungszahl von N_i der **Fermi-Dirac-Statistik**:

$$\frac{N_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_i - \mu}{k_B T}} + 1} \quad (148)$$

Formal sind die Verteilungsfunktionen für Bosonen und Fermionen ähnlich. Speziell bei tiefen Temperaturen führt jedoch das Pauli-Prinzip zu einem fundamental unterschiedlichen Verhalten.

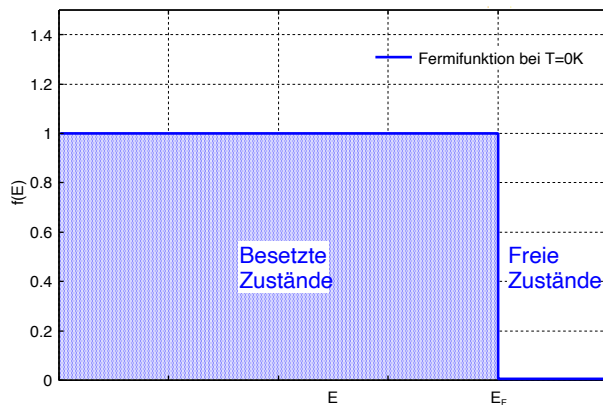
Aufgabe 37: Leite die Besetzungszahl, Gleichung 148 aus dem Extremum der Funktion 147 ab.

3.7– Fermi Energie

Die Besetzungszahl N_i der Energien von Fermionen, Gleichung 148, wurde für diskrete Energieniveaus ϵ_i mit Entartung g_i hergeleitet. Die Größe N_i/g_i gibt Auskunft, welcher Anteil der g_i verfügbaren Zustände mit Energie ϵ_i tatsächlich besetzt sind. Aufgrund des Pauli-Prinzips erwarten wir, dass im thermischen Gleichgewicht die Zustände niedriger Energie vollständig von Fermionen besetzt sind, also $N_i/g_i = 1$ für $\epsilon_i \rightarrow 0$, und die Zustände hoher Energie nur schwach besetzt sind, also $N_i/g_i \rightarrow 0$ für $\epsilon_i \rightarrow \infty$. Im Falle sehr vieler Teilchen (z.B. $10^{14}/\text{cm}^3$ freie Elektronen in einem Halbleiter) kann die Energie wieder als quasi kontinuierliche Funktion aufgefasst werden, und die Fermi-Dirac-Statistik, Gleichung 148, wird eine kontinuierliche Funktion der Energie, $f(E)$, die sogenannte **Fermi-Funktion**:

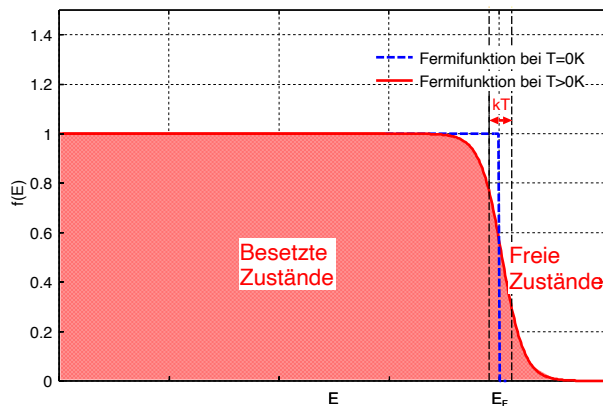
$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} + 1} \quad (149)$$

Die Fermi-Funktion gibt Auskunft über die Besetzung von Zuständen der Energie E . Vollständig besetzte Zustände ergeben $f(E) = 1$, die Verfügbarkeit von Zuständen der Energie E ist gerade $1 - f(E)$



Am absoluten 0-Punkt, d.h. ohne zusätzliche thermische Bewegung der Fermionen, sind alle Zustände niedriger Energie besetzt, und alle Zustände hoher Energie frei. Die Grenze bildet die sogenannte **Fermi-Energie**, welche die Energie des höchsten noch besetzten Zustands am absoluten 0-Punkt bezeichnet. Die Fermi-Energie bei 0K entspricht gerade dem chemischen Potential,

$$E_F \equiv \mu, \quad \text{bei } T = 0K. \quad (150)$$



Bei Temperaturen $T > 0K$ führt die thermische Bewegung der Fermionen dazu, dass Zustände unterhalb der Fermi-Energie unbesetzt und Zustände oberhalb der Fermi-Energie besetzt sein können. Im Falle von Elektronen im Festkörper werden die unbesetzten Zustände unterhalb der Fermi-Energie als **„Löcher“** bezeichnet und können wie **„positive Elektronen“** betrachtet werden. Die besetzten Zustände oberhalb der Fermi-Energie entsprechen den (quasi-) freien Leitungselektronen.

Die Breite des Übergangsbereiches zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen ist gegeben durch die thermische Energie der Fermionen, i.e. durch $k_B T$. Die Verfügbarkeit freier Zustände (also Löcher) unter der Fermi-Energie ist gegeben durch $1 - f(E)$ und entspricht dem Boltzmann-Faktor,

$$1 - f(E) \approx e^{-\frac{E_F - E}{k_B T}} \quad \text{falls } E \ll E_F. \quad (151)$$

Die Besetzung der freien Zustände oberhalb der Fermi-Energie (also die Anzahl freier Elektronen) ist ebenfalls durch den Boltzmann-Faktor gegeben,

$$f(E) \approx e^{-\frac{E - E_F}{k_B T}} \quad \text{falls } E \gg E_F. \quad (152)$$

Aufgabe 38: Warum steigt die elektrische Leitfähigkeit von Halbleitern mit steigender Temperatur?

3.8– Vergleich von Maxwell-Boltzmann, Bose-Einstein und Fermi-Dirac Verteilung

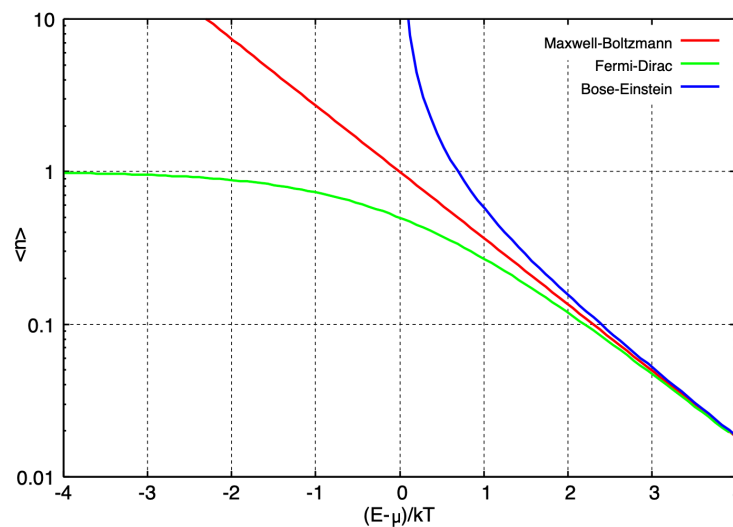
Im Grenzfall kontinuierlicher Energie kann die mittlere Besetzungszahl $\langle n(E) \rangle$ (analog zur Fermi-Funktion) als Funktion der Energie für klassische Teilchen (Maxwell-Boltzmann Verteilung) für Bosonen (Bose-Einstein Verteilung) und für Fermionen (Fermi-Dirac Verteilung) verglichen werden:

Verteilung	mittlere Besetzungszahl $\langle n(E) \rangle$
Maxwell-Boltzmann	$e^{-\frac{E-\mu}{k_B T}}$
Bose-Einstein	$\frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} - 1}$
Fermi-Dirac	$\frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} + 1}$

Bei geringer Teilchendichte wird jeder Zustand von maximal einem Teilchen besetzt und die quantenmechanische Unterscheidung von Bosonen (jeder Zustand darf von beliebig vielen Teilchen besetzt werden) und Fermionen (jeder Zustand darf von maximal einem Teilchen besetzt werden) wird irrelevant. Tatsächlich zeigt sich, dass sich die mittleren Besetzungszahlen für $E \gg \mu$ der Bose-Einstein und der Fermi-Dirac Statistik auf den Boltzmann-Faktor der klassischen Maxwell-Boltzmann Verteilung reduzieren:

$$\langle n(E) \rangle \approx e^{-\frac{E-\mu}{k_B T}} \quad \text{falls } E \gg \mu \quad (153)$$

Für Energien deutlich über der Fermi-Energie (bzw. dem chemischen Potential μ) kann die Verteilung daher mit guter Näherung durch die Maxwell-Boltzmann Statistik approximiert werden.



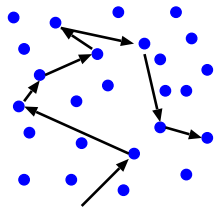
Aufgabe 39: Zeige durch geeignete Approximation, dass sich die drei Verteilungen im Limes $E \gg \mu$ auf die Maxwell-Boltzmann Verteilung, Gleichung 153, reduzieren.

4 – Transportphänomene

In der klassischen Thermodynamik werden nur Systeme im thermischen Gleichgewicht behandelt. Die physikalische Größe der Temperatur T setzt ein thermisches Gleichgewicht und daher einen statischen Zustand voraus. Thermodynamische Zustandsänderungen wurden entweder im Grenzfall langsam ablaufender Prozesse (quasi-statisch im thermischen Gleichgewicht und daher reversibel) behandelt oder über Zustandsgrößen, welche unabhängig vom Prozessablauf gegeben sind (irreversible Zustandsänderungen). In der statistischen Mechanik wurden ebenfalls die Verteilungsfunktionen im thermischen Gleichgewicht, d.h. bei gegebenem statischen Makrozustand, berechnet. Daher taucht weder in der phänomenologischen Thermodynamik noch in der statistischen Mechanik die Zeit t als explizite Variable auf. Im folgenden Kapitel werden nun Prozesse behandelt, die zu diesem thermodynamischen Gleichgewichte führen.

4.1– Mittlere Stoßzeit

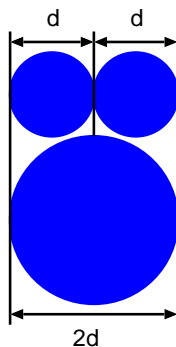
Die **mittlere Stoßzeit** τ_c ist eine statistische Größe, welche die durchschnittliche Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Kollisionen eines Gasmoleküls mit den anderen Gasmolekülen beschreibt.



Betrachtet man die Bewegung eines ausgewählten Gasmoleküls, so findet man eine zufällige Zickzack-Bewegung mit Richtungs- und Geschwindigkeitswechseln bei jedem elastischen Stoß. Zwischen den Stößen bewegt sich das Molekül auf einer geraden Linie. Die mittlere Stoßzeit ist nun die mittlere Flugzeit eines Moleküls zwischen zwei aufeinanderfolgenden Stößen.

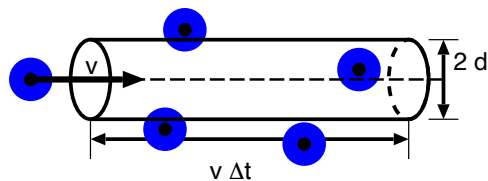
Die genaue Berechnung der mittleren Stoßzeit hängt von der mittleren Geschwindigkeit v der Moleküle ab und ergibt folgenden Zusammenhang

$$\tau_c = \frac{V}{\sqrt{2}\pi d^2 N v}, \quad (154)$$



wobei d den Durchmesser eines Moleküls bezeichnet. Dieses Ergebnis kann mit folgenden vereinfachenden Annahmen plausibel gemacht werden: Wir betrachten ein Molekül, welches mit Geschwindigkeit v durch das Volumen V mit N Teilchen fliegt. Weiters nimmt man an, dass alle anderen Moleküle in Ruhe sind. Zwei Moleküle stoßen aneinander, wenn ihre Mittelpunkte in einem Abstand $\leq d$ sind. Gleichbedeutend ist die Annahme eines betrachteten Moleküls mit Durchmesser $2d$, umgeben von punktförmigen Teilchen.

Das betrachtete Teilchen legt in der Zeit Δt die Strecke $v\Delta t$ zurück. Während dieser Zeit überstreicht der Querschnitt des Teilchens ($d^2\pi$) ein zylinderförmiges Volumen der Grösse $d^2\pi v\Delta t$.



Bei einem Teilchendichte von N/V besetzt jedes Teilchen im Schnitt ein Volumen von V/N . Die Stoßzeit τ_c ist nun gerade die Zeit, nach der das betrachtete Teilchen das Volumen V/N überstrichen und daher im Schnitt wieder mit einem anderen Molekül kollidiert sein muss.

$$d^2\pi v\tau_c \stackrel{!}{=} \frac{V}{N} \quad (155)$$

Die Gleichung unterscheidet sich um einen Faktor $\sqrt{2}$ vom korrekten Ergebnis, Gleichung 154. Der Fehler ergibt sich aus der vereinfachenden Annahme, dass die restlichen Teilchen in Ruhe sind.

Aufgabe 40: Wie groß ist die mittlere freie Stoßzeit eines Sauerstoffmoleküls bei 300K und einem Druck von $p = 1\text{atm} = 1.01 \cdot 10^5\text{Pa}$? Der Moleküldurchmesser sei $d = 290\text{pm}$, die mittlere Geschwindigkeit der Sauerstoffmoleküle betrage $v = 450\text{m/s}$. Mit welcher Rate erfolgen die Stöße?

4.2– Relaxationsgleichung

Der Gesamtimpuls der Gasmoleküle eines ruhenden Gases verschwindet $\langle \vec{p} \rangle \equiv 0$, d.h. zu jeder Zeit heben sich die Gesamtimpulse in jede der drei Raum-Richtungen gerade auf. Die ständig stattfindenden Stöße unter den Molekülen ändern zwar die Richtung der einzelnen Stoßpartner, in Summe bleibt der Gesamtimpuls jedoch unverändert und daher der mittlere Impuls $\langle \vec{p} \rangle \equiv 0$.

Betrachten wir nun ein Teilchen, welche sich mit Impuls $\vec{p}(t) \neq 0$ im Gas bewegt. Nach einem kurzen Zeitintervall dt gibt es zwei Möglichkeiten:

- Es fand keine Kollision mit den restlichen Molekülen statt und der Impuls ist, auf Grund der Impulserhaltung, unverändert, d.h. $\vec{p}(t + dt) = \vec{p}(t)$
- Es fand eine Kollision mit den restlichen Molekülen statt und der Impuls des betrachteten Teilchens entspricht im Mittel dem mittleren Impuls des Gases, d.h. $\vec{p}(t + dt) = \langle \vec{p} \rangle = 0$.

Die Wahrscheinlichkeit, dass im Zeitintervall dt eine Kollision stattgefunden hat, steigt mit der Dauer des Intervalls. Falls die Dauer des betrachteten Zeitintervalls der mittleren Stoßzeit τ_c entspricht, kann im Mittel von einer sicheren Kollision ausgegangen werden. Entspricht das Zeitintervall der halben Stoßzeit, kann im Schnitt von einer Kollisionswahrscheinlichkeit von 50% ausgegangen werden. Allgemein entspricht die Kollisionswahrscheinlichkeit nach einer Zeit dt gerade dem Verhältnis dt/τ_c .

Zum Zeitpunkt $t + dt$ wird der Impuls des betrachteten Teilchens mit einer Wahrscheinlichkeit dt/τ_c dem mittleren Impuls des Gases entsprechen und daher im Mittel verschwinden und mit einer Wahrscheinlichkeit $1 - dt/\tau_c$ dem ursprünglichen Impuls entsprechen:

$$\vec{p}(t + dt) = (1 - \frac{dt}{\tau_c})\vec{p}(t) + \frac{dt}{\tau_c} \langle \vec{p} \rangle = (1 - \frac{dt}{\tau_c})\vec{p}(t) \quad (156)$$

Wird nun von beiden Seiten $\vec{p}(t)$ subtrahiert und durch dt dividiert erhalten wir

$$\frac{\vec{p}(t + dt) - \vec{p}(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau_c}\vec{p}(t). \quad (157)$$

Im Grenzwert kurzer Zeitintervalle $dt \rightarrow 0$ ist die linke Seite gerade die Definition der zeitlichen Ableitung und wir erhalten eine Differentialgleichung, genannt **Relaxationsgleichung**,

$$\frac{d\vec{p}(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau_c}\vec{p}(t). \quad (158)$$

Bei einem gegebenen Anfangsimpuls $\vec{p}_0 = \vec{p}(0)$ ergibt sich im Mittel folgender zeitlicher Verlauf für den Impuls des betrachteten Teilchens

$$\vec{p}(t) = \vec{p}_0 e^{-\frac{t}{\tau_c}} \quad (159)$$

Unabhängig vom Anfangsimpuls \vec{p}_0 wird sich der Impuls des Moleküls im Mittel dem mittleren Impuls des Gases, also $\langle \vec{p} \rangle = 0$, anpassen. Die Zeitskala für diesen Impulsausgleich ist durch die Stoßzeit τ_c gegeben. So wird z.B. der Anfangsimpuls nach $t = 3\tau_c$ (d.h. nach im Schnitt 3 Kollisionen) bereits um den Faktor $e^{-3} \approx 0.05$, d.h. auf 5% des Anfangswertes, abgeklungen sein. Für Zeitintervalle $\gg \tau_c$ ist die individuelle Bewegung des Teilchens durch die statistischen Parameter des Systems gegeben und wir können von einer fixen statistischen Verteilung ausgehen.

Aufgabe 41: Erfüllt die Lösung, Gleichung 159, die Relaxationsgleichung, Gleichung 158? Was passiert mit dem Impuls, wenn der Bewegung der Teilchen eine konstante externe Kraft \vec{F}_{ext} überlagert ist? Wie würde sich der Impuls der Teilchen mit externer Kraft ändern, wenn keine Kollisionen stattfinden?

4.3– Mittlere freie Weglänge

Die **mittlere freie Weglänge** λ_{mfp} eines Teilchens ist eng verknüpft mit der Stoßzeit und gibt an, welchen Pfad ein Teilchen im Schnitt zwischen zwei aufeinanderfolgenden Stößen zurücklegt. Unter Verwendung der Gleichung 154 und der Teilchengeschwindigkeit v ergibt sich die mittlere freie Weglänge $\lambda_{\text{mfp}} = v\tau_c$,

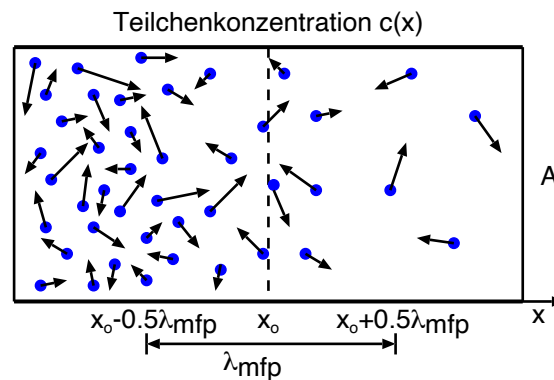
$$\lambda_{\text{mfp}} = \frac{V}{\sqrt{2}\pi d^2 N}. \quad (160)$$

Im Gegensatz zur Stoßzeit ist die mittlere freie Weglänge unabhängig von der Teilchengeschwindigkeit und hängt nur vom Kehrwert der Teilchendichte und der Querschnittsfläche (dem sogenannten **Wirkungsquerschnitt**) der betrachteten Teilchen ab.

4.4– Diffusion

Träufelt man Farbstoff in ein Glas Wasser ohne umzurühren, verteilt sich der Farbstoff mit der Zeit gleichmäßig auf das ganze Wasser. Dieser Mischvorgang, genannt **Diffusion**, tritt sowohl bei Gasen als auch bei Flüssigkeiten auf und ist eine direkte Konsequenz der ungerichteten Molekularbewegung.

Diffusion hängt mit der Konzentration c , also der Anzahl der Moleküle pro Volumen, zusammen. Betrachten wir ein Volumen mit Querschnittsfläche A mit x -abhängiger Teilchenkonzentration $c(x)$, unterteilt in ein linkes Volumen hoher Konzentration zentriert an der Position $x_0 - 0.5\lambda_{\text{mfp}}$ und ein rechtes Volumen niedriger Konzentration zentriert an $x_0 + 0.5\lambda_{\text{mfp}}$.



Nach einer Stoßzeit τ_c wird im Schnitt die Hälfte aller Teilchen der linken Hälfte um eine freie Weglänge nach rechts, die andere Hälfte um eine freie Weglänge nach links gewandert sein. In ähnlicher Weise wird die Hälfte der rechten Teilchen eine freie Weglänge nach rechts und die Hälfte eine freie Weglänge nach links gewandert sein. Die Nettoanzahl der Teilchen, welche pro t_c , die gedachte (strichlierte) Grenze zwischen den Volumina von links nach rechts überschritten haben ist daher

$$\Delta N = A\lambda_{\text{mfp}} \frac{1}{2} \left[c(x_0 - \frac{1}{2}\lambda_{\text{mfp}}) - c(x_0 + \frac{1}{2}\lambda_{\text{mfp}}) \right]. \quad (161)$$

Der Teilchenstromdichte j , d.h. die Nettoanzahl, welche pro Stoßzeit τ_c und Querschnittsfläche A von rechts nach links wandern, ist für $\tau_c \rightarrow 0$ gerade durch die räumliche Änderung der Konzentration gegeben:

$$j(x) := \frac{\Delta N}{A\tau_c} = -\frac{\lambda_{\text{mfp}}^2}{2\tau_c} \frac{dc(x)}{dx} = -DA \frac{dc(x)}{dx}. \quad (162)$$

Die Gleichung 162 wird **Diffusionsgleichung** (bzw. Fick'sches Gesetz) genannt, die Konstante D ist die **Diffusionskonstante**, gemessen in m^2/s . Das negative Vorzeichen drückt die Richtung des Flusses in Richtung des negativen Konzentrationsgradienten aus.

Aufgabe 42: Wie hängt die Diffusionszeit, also die Zeit die benötigt wird um eine Distanz Δx zu diffundieren, mit der Entfernung ab. Wie lange braucht Ammoniak in Luft ($D \approx 4 \cdot 10^{-5} \text{m}^2/\text{s}$) um 10cm, bzw. 1m zu diffundieren?

4.5– Wärmetransport

Wärme kann auf unterschiedliche Arten von einem Körper, bzw. Ort auf einen anderen übertragen werden. In der Praxis treten oft mehrer Arten gleichzeitig auf:

- **Konvektion:** Wärme wird in bzw. mit einem Stoff übertragen. Die Moleküle transportieren die Wärme mit sich, z.B. in einem warmen fließenden Medium (z.B. Luft, Wasser).
- **Wärmestrahlung:** Wärme wird durch elektromagnetische Strahlung übertragen. Diese Art des Wärmetransportes funktioniert sowohl in Medien als auch im Vakuum (z.B. Sonnenstrahlen). Der Wärmeaustausch in verdünnten heißen Gasen beruht hauptsächlich auf Wärmestrahlung.
- **Wärmeleitung:** Wärme wird durch unmittelbaren Kontakt von verschiedenen Stoffen übertragen (z.B. im Festkörper). Der Wärmetransport erfolgt direkt über den Energieaustausch benachbarter Teilchen.

Konvektion:

Wärme kann zwischen zwei Orten durch Materietransport übertragen werden. Die entscheidende Größe ist hier die Strömungsgeschwindigkeit und die Wärmemenge die pro Volumen gespeichert werden kann. Es wird unterschieden zwischen:

- **Freie Konvektion:** Lokale Temperaturdifferenzen führen zu lokalen Druckunterschieden und daher zu Auftrieb und Strömung. Ein typisches Beispiel ist die Erwärmung eines Raumes durch die aufsteigende Wärme an den Heizkörpern. In Gasen und Flüssigkeiten ist die freie Konvektion typischerweise effizienter ("Umrühren") als die Wärmeleitung.
- **Erzwungene Konvektion:** Mit mechanischen Hilfsmitteln (Pumpen) wird ein Medium bestimmter Temperatur an einen anderen Ort gebracht, um dort zu heizen oder zu kühlen. Als Medium wird zweckmässigerweise ein Gas oder eine Flüssigkeit mit hoher Wärmekapazität und geringer Viskosität verwendet. Ein typisches Beispiel ist die erzwungene Zirkulation von Heizwasser im Heizkreislauf.

Die isolierenden Eigenschaften von Luft kann man verbessern, indem man die Konvektion verhindert. Die kann geschehen, indem das Luftvolumen in kleine Abschnitte unterteilt wird und daher die Zirkulation unterbunden wird. Deswegen halten Daunendecken oder geschäumte Kunststoffe, die wesentlich aus Luft bestehen, so warm. In mehrfachverglasten Fenstern wird ebenfalls der Wärmetransport durch Konvektion im luftdichten Zwischenraum unterbunden und daher die Isolierwirkung erhöht.

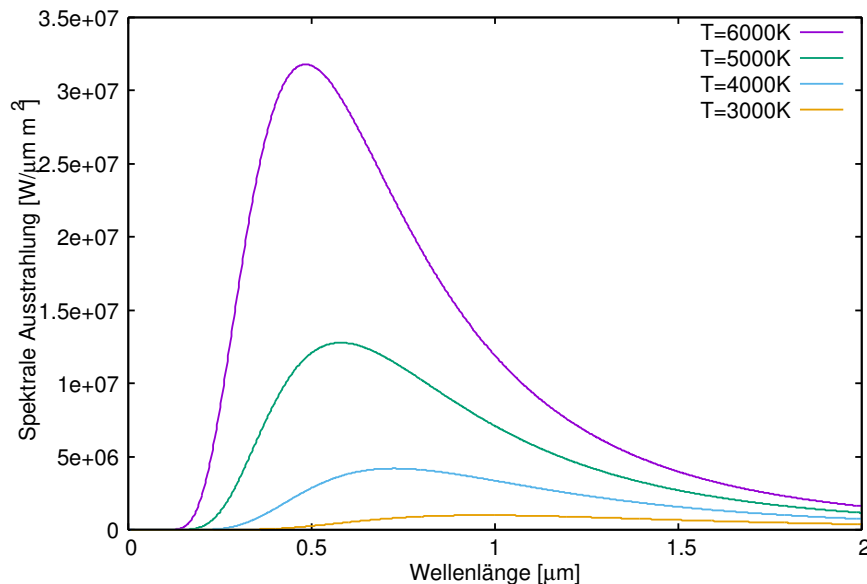
Aufgabe 43: Welche Wärmeübertragungsmechanismen sind bei der Erwärmung eines Raumes mithilfe eines Kachelofens ausschlaggebend?

Wärmestrahlung:

Die Atome jedes Körpers (Gases) endlicher Temperatur sind in Bewegung und strahlen daher elektromagnetische Strahlung aus. Ein Schwarzer Körper absorbiert alle auf ihn auftreffende Strahlung und steht daher im thermischen Gleichgewicht mit der umgebenden Strahlung. Die Energiedichte $u(\nu)$ der Hohlraumstrahlung wurde bereits abgeleitet, Gleichung 144. Das Spektrum (Strahlungsleistung pro Wellenlänge λ) der emittierten Strahlung folgt direkt aus der Schwarzkörper-Strahlung. **Max Planck** berechnete als Erster das Spektrum eines schwarzen Körpers und begründete damit die Quantenphysik. Das **Planck'sche Strahlungsgesetz** für das abgestrahlte Leistungsspektrum pro m^2 und Raumwinkel folgt direkt aus der Energiedichte $u(\nu)d\nu$, multipliziert mit der Lichtgeschwindigkeit c und geteilt durch den Raumwinkel 4π

$$S_{\text{Planck}}(\lambda, T)d\lambda = u(\nu) \frac{c}{4\pi} d\nu = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1} d\lambda, \quad (163)$$

$c = 2.99 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ Lichtgeschwindigkeit, $h = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ Planck'sche Wirkungsquantum. (Die Wellenlänge λ und Frequenz ν sind über die Lichtgeschwindigkeit verknüpft, $\lambda\nu = c$.)



Das Maximum der Strahlungsemission folgt dem **Wien'schen Verschiebungsgesetz**,

$$\lambda_{\text{max}} T = 2.898 \cdot 10^{-3} \text{ mK}. \quad (164)$$

Die gesamte **abgestrahlte Leistung eines thermischen Strahlers** mit Temperatur T und Oberfläche A ergibt sich aus der Integration über alle Wellenlängen,

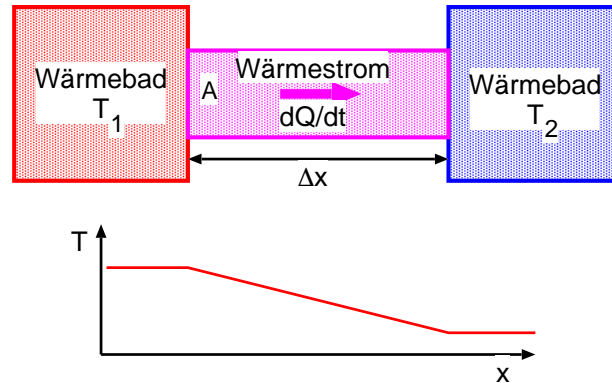
$$P_e = \epsilon \sigma A T^4, \quad (165)$$

das sogenannte **Stefan-Boltzmann-Gesetz**. ϵ ist der Emissionsgrad, eine Zahl zwischen 0 und 1, und hängt von der Beschaffenheit des Strahlers ab (schwarzer Körper: $\epsilon \equiv 1$). Der Faktor σ ist die **Stefan-Boltzmann-Konstante**, $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2 \text{ K}^4$.

Aufgabe 44: Eine nackte Person $A = 1.4 \text{ m}^2$ mit Oberflächentemperatur $T = 33^\circ \text{C}$ befinde sich in einem Raum mit $T_0 = 20^\circ \text{C}$. Welche Netto-Leistung wird abgestrahlt ($\epsilon = 1$)?

Wärmeleitung:

Wärmeleitung erfolgt über die Kollision benachbarter Moleküle in einem Medium. Betrachten wir zunächst den stationären Fall einer Wärmeleitung. Ein Stab mit Querschnittsfläche A befindet sich zwischen einem warmen T_1 und kalten T_2 Wärmebad.



Mit der Zeit stellt sich ein konstanter Wärmefluss $\frac{dQ}{dt}$ zwischen den beiden konstanten Temperaturen ein, proportional zum Temperaturgradienten $T_2 - T_1$ und der Querschnittsfläche

$$\frac{dQ}{dt} = -\frac{\lambda A}{\Delta x}(T_2 - T_1). \quad (166)$$

Man beachte die Analogie zum Ohm'schen Gesetz: $\frac{dQ}{dt}$ entspricht dem Strom, ΔT der Spannungsdifferenz und $\frac{\Delta x}{\lambda A} =: R$ dem Widerstand. Der Wärmefluss zeigt in Richtung abnehmender Temperatur (negatives Vorzeichen). Die Proportionalitätskonstante λ heißt **Wärmeleitfähigkeit** und ist eine temperaturabhängige Materialkonstante.

Material	$T[^\circ\text{C}]$	$\rho[\text{kg}/\text{m}^3]$	$c_p[\text{J}/\text{kgK}]$	$\lambda[\text{W}/\text{mK}]$	$a[\text{m}^2/\text{s}]$
Eisen	20	7860	465	67	$18 \cdot 10^6$
Beton	10	2400	880	2.1	$1 \cdot 10^6$
Ziegel	10	1200	835	0.5	$0.5 \cdot 10^6$
Holz (Fichte)	10	600	2000	0.13	$0.11 \cdot 10^6$
Glas	20	2500	800	0.8	$0.4 \cdot 10^6$
Mineralfaser	10	200	800	0.04	$0.3 \cdot 10^6$
Wasser	20	998	4182	0.6	$0.144 \cdot 10^6$
Luft	20	1.2	1007	0.026	$21.8 \cdot 10^6$

Der Wärmewiderstand des konvektiven Wärmeübergang zwischen Luft und Wand wird mit der **Wärmeübergangszahl** α gemäß $R_{konv} := \frac{1}{\alpha A}$ berücksichtigt (z.B. Luft-Beton: $\alpha = 5\text{W}/\text{m}^2\text{K}$). Bei der stationären Wärmeleitung durch Wände aus verschiedenen Schichten addieren sich die Wärmewiderstände der einzelnen Materialien, $R_{ges} = \sum_i R_i$.

Aufgabe 45: Warum gilt ein 'Ohm'sches Gesetz' für die Aneinanderreihung von Wärmewiderständen? Was gilt bei nebeneinander angeordneten Materialien?

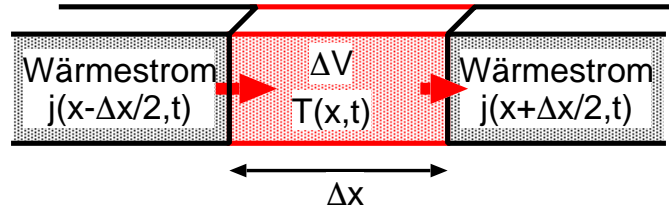
Wärmeleitungsgleichung

Im dynamischen Fall kann sich die Temperatur an jedem Ort mit der Zeit ändern, $T(\vec{x}, t)$. Der Wärmefluss pro Querschnittsfläche, die sogenannte **Wärmestromdichte** $\vec{j}(\vec{x}, t)$, gemessen in W/m^2 , folgt aus Gleichung 166 im Grenzübergang $\lim_{\Delta x \rightarrow 0}$

$$\vec{j}(\vec{x}, t) := -\lambda \vec{\nabla} T(\vec{x}, t). \quad (167)$$

Beachte die Analogie zum Ohm'schen Gesetz und zum Diffusionsstrom.

Betrachten wir nun ein kleines Volumenelement mit Länge Δx und Querschnittsfläche A .



Die Wärme ΔQ im Volumen $\Delta V := A\Delta x$ ändert sich pro Zeit durch den Nettowärmefluss, also der Differenz zwischen hineinfließender und herausströmender Wärmeleistung,

$$\frac{d}{dt} \Delta Q = A \left(j\left(x - \frac{\Delta x}{2}, t\right) - j\left(x + \frac{\Delta x}{2}, t\right) \right). \quad (168)$$

Im Grenzübergang $\lim_{\Delta x \rightarrow 0}$ kann die Wärmestromdichte in eine Taylorreihe entwickelt werden,

$$j\left(x \pm \frac{\Delta x}{2}, t\right) \approx j(x, t) \pm \frac{\Delta x}{2} \frac{\partial j(x, t)}{\partial x}. \quad (169)$$

Die Wärme im Volumen ΔQ hängt über die Wärmekapazität c und die Dichte ρ mit der Temperatur im Volumenelement zusammen, $\Delta Q = c\rho\Delta VT$. Wir erhalten also:

$$\frac{\partial}{\partial t} (c\rho A\Delta x T(x, t)) \approx -A\Delta x \frac{\partial j(x, t)}{\partial x} = -A\Delta x \frac{\partial}{\partial x} \left(-\lambda \frac{\partial T(x, t)}{\partial x} \right) \quad (170)$$

Für viele Materialien sind Dichte, Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit näherungsweise konstant. Im Grenzübergang $\lim_{\Delta x \rightarrow 0}$ folgt die **Fourier'sche Wärmeleitungsgleichung**:

$$\frac{\partial}{\partial t} T(x, t) = \frac{\lambda}{\rho c} \frac{\partial^2}{\partial x^2} T(x, t) \quad (171)$$

Im Falle einer Wärmeleitung im Raum lautet die Wärmeleitungsgleichung schliesslich:

$$\frac{\partial}{\partial t} T(\vec{x}, t) = \alpha \Delta T(\vec{x}, t) \quad (172)$$

Die Abkürzung $\alpha := \frac{\lambda}{\rho c}$ mit der Dimension m^2/s heißt **Temperaturleitfähigkeit** (siehe auch Tabelle auf der vorigen Seite) und ist ein Maß für die zeitliche Ausbreitung der Temperatur. Der sogenannte Laplace-Operator Δ ist die Verallgemeinerung der zweiten Ableitung in 3-dim, $\Delta := \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$

Aufgabe 46: Die eindimensionale Wärmeleitgleichung kann mit dem Ansatz $T(x, t) = T(\eta)$ gelöst werden ($\eta := \frac{x}{2\sqrt{\alpha t}}$). Warum? $T(\eta) = T_0 + (T_i - T_0)\text{erf}(\eta)$ ist der Temperaturverlauf einer unendlich dicken Wand mit Oberflächentemperatur $T(0, t) = T_0$ und Anfangstemperatur $T(x > 0, 0) = T_i$. Skizziere den Verlauf ($\text{erf}(\eta) := \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\eta e^{-u^2} du$).