

Teil II

Statistische Mechanik

Mit diesem Teil der Vorlesung beginnen wir ein völlig neues Thema, das sich von der bisher besprochenen Mechanik unterscheidet. Wir wollen versuchen einige grundlegende Eigenschaften von Stoffen zu verstehen, die aus sehr vielen Atomen und Molekülen bestehen. Dabei wollen wir insbesondere Flüssigkeiten und Gase im Blick haben, weil sie für die Biologie sehr wichtig sind. Das Verständnis solcher Systeme auf der Grundlage der Mechanik alleine ist aus verschiedenen Gründen nicht oder nur schwierig zu erlangen. Einerseits liegt das an der schieren Menge von Atomen oder Molekülen, die eine Flüssigkeit, oder ein Gas bilden. Es braucht zu viele Schritte um von den Newtonschen Gesetzen zu den Stoffeigenschaften zu gelangen. Andererseits stellt sich heraus, dass eine wirklich rigorose Behandlung solcher Systeme Kenntnisse der Quantenmechanik erfordern, die wir hier nicht einführen, sondern nur oberflächlich streifen können.

Ein wesentlicher Unterschied zur bisher diskutierten Newtonschen Mechanik besteht auch darin, dass wir nicht einige wenige grundlegende Gesetze hinschreiben können, aus der dann alles weitere abzuleiten wäre. Wir werden unseren Blick auf Stoffe in gewisse Weise gröber, machen, weniger auf die Details achten, und mehr das grosse Ganze ins Visier nehmen. Deshalb benutzt die statistische Mechanik die Theorie der Wahrscheinlichkeiten und Methoden der Statistik, um zu physikalischen Aussagen zu kommen.

Kapitel 10

Konzentration und Dichte

10.1 Teilchenzahl und Stoffmenge.

Lernziele:

- Sie kennen die Definitionen der mittleren Teilchenzahl und der Stoffmenge, sowie ihren Zusammenhang.
- Sie können diese Grössen ineinander umrechnen.

Nehmen wir ein Gas, eine Flüssigkeit, oder einen festen Körper, die ein bestimmtes Volumen V im Raum ausfüllen. Das Gas könnte in einem Behälter (wie etwa der Lunge) enthalten sein. Wir können uns aber auch ein ‘gedachtes’ Volumen vorstellen, ein Raumgebiet des Volumens V' inmitten eines grösseren Gasvolumens V , wie in Abb. 10.1 dargestellt. Dasselbe gilt für eine Flüssigkeit. Sie könnte in einem Behälter, wie etwa einer Zellmembran, mit dem Volumen V eingeschperrt sein, oder wir betrachten ein Volumen V' inmitten eines grösseren Flüssigkeitsvolumens.

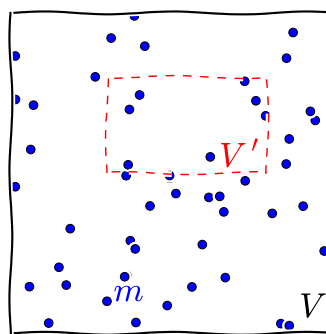


Abbildung 10.1: Gas oder Flüssigkeit, das in einem grossen Volumen V eingeschlossen ist. Wir interessieren uns für die Teilchen im kleineren Volumen V' .

Teilchenzahl und mittlere Teilchenzahl. Die Stoffe bestehen aus kleinen Bausteinen. Die elementaren Bausteine wären die Atome, aber wir werden hier auch Moleküle als Bausteine be-

trachten. Bei Luft wären das zum Beispiel die Stickstoff- (N_2) und Sauerstoff-Moleküle (O_2). Bei Wasser sind es die H_2O -Moleküle. Die Zahl N dieser elementaren Bausteine im Volumen V' , die wir in diesem Kontext als *Teilchen* bezeichnen, kann Schwankungen unterworfen sein. Teilchen treten in das gedachte Volumen ein, oder verlassen es. Im Mittel wird die Zahl der Teilchen im Volumen jedoch in etwa gleich sein. Wir bezeichnen den Mittelwert der Teilchenzahl mit $\langle N \rangle$.

Notation:

Generell kennzeichnen wir Mittelwerte einer Grösse x mit spitzen Klammern als $\langle x \rangle$.

Häufig haben wir es mit Systemen zu tun, die aus mehreren *Komponenten* bestehen. Damit meinen wir, dass verschiedene Sorten von Teilchen zusammengemischt sind. Ein einfaches Beispiel wäre die Luft, die Sauerstoff- und Stickstoffmoleküle enthält, aber auch Argon (Ar) Atome und Wassermoleküle. In solchen Systemen kann es sinnvoll sein, die Teilchenzahlen N_j , bzw. deren Mittelwerte $\langle N_j \rangle$ der verschiedenen Teilchensorten j separat anzugeben. Die Gesamtzahl der Teilchen ist dann

$$N = \sum_j N_j.$$

Entsprechend ist der Mittelwert der Teilchenzahl die Summe der Mittelwerte der einzelnen Sorten, also

$$\langle N \rangle = \sum_j \langle N_j \rangle.$$

Das entspricht einer allgemeinen Regel aus der Statistik zum Mittelwert einer Zufallsgrösse, die selbst eine Summe von anderen Zufallsgrössen ist.

Mittelwert von Summen von Zufallsgrössen

Generell gilt für beliebige statistische Grössen x_j : wenn

$$x = \sum_j x_j,$$

dann gilt für den Mittelwert

$$\langle x \rangle = \sum_j \langle x_j \rangle.$$

Stoffmenge. Die Zahl der Teilchen hängt mit dem Begriff der *Stoffmenge* zusammen, die mit der fundamentalen Einheit ‘mol’ angegeben wird. Dabei ist

Stoffmenge

$$n := \frac{\langle N \rangle}{N_A}.$$

Dabei ist

$$N_A = 6.022 \times 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$$

die Avogadro-Konstante, die angibt, wieviele Teilchen ein Mol eines Stoffes enthält.

Die Avogadro-Konstante ist so gewählt, dass 1 mol von Teilchen mit der atomaren Masseneinheit 1 Da eine Masse von 1 g hat. Entsprechend hat 1 mol Wasser (Teilchenmasse 18 Da) eine Masse von 18 g. Die Definition der Stoffmenge ist für Systeme sinnvoll, die eine sehr grosse Zahl von Teilchen enthalten, also nicht eines oder zehn, sondern 10^{15} , oder 10^{20} oder gar 10^{25} . Das ist eine ungeheure und unvorstellbare Zahl von Teilchen. Wer möchte sich schon anmassen, all die Bewegungsgleichungen für diese Teilchen mit ihren Wechselwirkungen aufzustellen und zu verstehen? Wir müssen für die Beschreibung solcher Vielteilchensysteme daher andere Strategien verfolgen. Die Beschreibung mit Hilfe von Mittelwerten ist hierbei ein wichtiger Schritt.

Systeme mit mehreren Komponenten. Wie die Teilchenzahl kann auch die Stoffmenge für Systeme, die aus mehreren Komponenten j bestehen, als Summe der Stoffmengen n_j der einzelnen Komponenten verstanden werden. Wir können also schreiben

$$n = \sum_j n_j.$$

10.2 Teilchendichte und Konzentration.

Lernziele:

- Sie kennen die Definitionen der Teilchendichte und der Konzentration, sowie ihren Zusammenhang.
- Sie können diese Grössen ineinander umrechnen.
- Sie kennen die relevanten Längen- und Volumen-Skalen, die mit diesen Grössen eingeführt werden.

10.2.1 Teilchendichte.

Zunächst betrachten wir, wie viele Teilchen wir in einem gegebenen Volumen haben. Die mittlere Teilchenzahl $\langle N \rangle$ pro Volumen V nennen wir die *mittlere Teilchendichte* ρ_N des Stoffes.

Mittlere Teilchendichte

$$\rho_N = \frac{\langle N \rangle}{V}.$$

In Worten:

‘Die mittlere Teilchendichte ist die mittlere Zahl der Teilchen eines Stoffes pro Volumen.’

Die Einheit der mittleren Teilchendichte ist $1/\text{m}^3 = \text{m}^{-3}$.

Systeme mit mehreren Komponenten. Haben wir verschiedene Sorten j von Teilchen im Gas oder in der Flüssigkeit (wie etwa in der Luft die Sauerstoff- und die Stickstoffmoleküle), so ist

die gesamte mittlere Teilchendichte ρ_N die Summe der einzelnen mittleren Teilchendichten $\rho_{N,j}$, also

$$\rho_N = \sum_j \rho_{N,j}.$$

Volumen und Längenskala. Mit der Teilchendichte führen wir automatisch eine mikroskopische Grössenskala ein. Denn ist ρ_N die mittlere Anzahl von Teilchen pro Volumen, so ist der Kehrwert

$$V_T = \frac{1}{\rho_N}$$

das mittlere Volumen pro Teilchen, also das mittlere Volumen, das ein Teilchen für sich beansprucht. Der typische Abstand von einem Teilchen zum nächsten ist daher in etwa

$$d_T = V_T^{1/3} = \left(\frac{1}{\rho_N} \right)^{1/3}.$$

Mit der Definition der Teilchendichte führen wir diese Längenskala in die Beschreibung unseres Systems ein.

10.2.2 Konzentration.

Als Konzentration c eines Stoffes bezeichnet man die Stoffmenge pro Volumen.

$$c := \frac{n}{V} = \frac{\rho_N}{N_A}.$$

In Worten:

‘Die Konzentration eines Stoffes ist die Stoffmenge pro Volumen.’

Die Stoffmenge wird in der Praxis in Einheiten Mol pro Liter (mol/ℓ) angegeben.

Die Konzentration von Wasser ist $c_{\text{H}_2\text{O}} = 55.5 \text{ mol}/\ell$. Die Konzentration ist eng verwandt mit der mittleren Teilchendichte. Sie wird üblicherweise in der Chemie und in der Biologie anstelle der Teilchendichte verwendet.

Notation:

In der Chemie wird die Konzentration eines Stoffes häufig in eckigen Klammern angegeben. Zum Beispiel hat $[\text{H}_2\text{O}]$ die Bedeutung der Konzentration von Wasser.

Systeme mit mehreren Komponenten. Hat ein System mehrere Komponenten j , so können die Konzentrationen c_j der einzelnen Komponenten angegeben werden.

Beispiel: Salzkonzentration in isotonischer Kochsalzlösung

Eine isotonische (physiologische) Kochsalzlösung enthält 9 g Kochsalz (NaCl) auf 1 ℓ Wasser. Wie gross ist die Konzentration von Kochsalz?

Der Blick ins Periodensystem der Elemente gibt uns die Molmasse 22.97 g/mol für Na und 35.45 g/mol für Cl. Die Stoffmenge von NaCl, die wir im Wasser auflösen ist daher

$$n = \frac{9 \text{ g}}{35.45 \text{ g/mol} + 22.97 \text{ g/mol}} = 0.154 \text{ mol}.$$

Die Salzkonzentration ist damit

$$c = 0.154 \text{ mol/l}.$$

Das bedeutet, dass wir diese Konzentration an Na-Ionen und dieselbe Konzentration von Chlor-Ionen im Wasser haben.

Bemerkung: hier haben wir angenommen, dass sich das Volumen der Lösung nicht verändert, wenn wir das Salz dazugeben. Das ist im gegebenen Fall sicher in sehr guter Näherung richtig, weil die Salzkonzentration sehr viel kleiner ist, als die Konzentration der Wassermoleküle von 55.5 mol/l. In anderen Fällen könnte das jedoch nicht mehr zutreffen.

10.3 Mittlere freie Weglänge.

Lernziele:

- Sie sind mit dem Konzept der mittleren freien Weglänge vertraut und können sie aus geeigneten Angaben abschätzen.

Welche Relevanz hat die Längenskala, die wir mit der Teilchendichte eingeführt haben, und womit können wir sie vergleichen? Eine Vergleichsskala ist die Grösse der Teilchen, also der Atome oder Moleküle des Stoffes von Interesse. Typische Atomradien von biologisch relevanten Atomen sind $0.5 - 1 \text{ \AA}$, das sind $(0.5 - 1) \times 10^{-10} \text{ m}$. Typische Bindungslängen in biologisch relevanten Molekülen sind $1 - 2 \text{ \AA}$, also $(1 - 2) \times 10^{-10} \text{ m}$.

Wir interessieren uns nun für die typische Distanz, die ein Teilchen zwischen zwei Stössen in einem Gas oder einer Flüssigkeit zurücklegt. Um diese Grösse abzuschätzen, nehmen wir an, das Gas oder die Flüssigkeit bestehe aus gleichartigen Atomen oder Molekülen mit Durchmesser d (siehe Abb. 10.2). Dann legt eines dieser Teilchen in der Zeit t die Strecke vt zurück, wobei v die Teilchengeschwindigkeit ist. In dieser Zeit stösst es mit allen Molekülen, die sich im Volumen $\pi d^2 vt$ befinden. Deshalb ist die Zahl der Stösse in der Zeit t durch

$$N_S = \rho_N \pi d^2 vt. \quad (10.1)$$

gegeben. Diese Ableitung ist jedoch nicht ganz richtig, denn sie geht davon aus, dass sich ein Molekül bewegt, während die anderen ruhen. Tatsächlich kommt es nicht auf die Geschwindigkeit v eines Moleküls an, sondern auf die mittlere Relativgeschwindigkeit der zwei Moleküle, die miteinander stossen werden. Wir interessieren uns daher für

$$\langle (\vec{v}_1 - \vec{v}_2)^2 \rangle = \langle \vec{v}_1^2 + \vec{v}_2^2 - 2\vec{v}_1 \circ \vec{v}_2 \rangle = \langle \vec{v}_1^2 \rangle + \langle \vec{v}_2^2 \rangle - 2\langle \vec{v}_1 \circ \vec{v}_2 \rangle.$$

Da die beiden Geschwindigkeiten der zwei Moleküle in beliebige Richtungen zueinander zeigen können, ist der Mittelwert des Skalarprodukts gleich Null. Die ersten beiden Mittelwerte sind gleich gross, sodass

$$\langle (\vec{v}_1 - \vec{v}_2)^2 \rangle = 2\langle \vec{v}_1^2 \rangle.$$

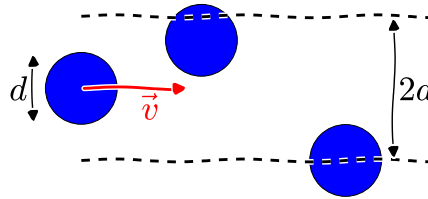


Abbildung 10.2: Teilchen, in einem kleinen Volumen kurz vor dem Zusammenstoß. Das Teilchen hat einen Durchmesser d . Das linke Teilchen bewegt sich mit der Geschwindigkeit \vec{v} . Es stößt dabei mit allen anderen Teilchen, die sich in einem zylinderförmigen Volumen des Durchmessers $2d$ befinden (gestrichelte Linien).

Das vergrößert die Zahl der Stöße in Gl. (10.1) um einen Faktor $\sqrt{2}$, so dass

$$N_S = \sqrt{2} \rho_N \pi d^2 v t.$$

Mittlere freie Weglänge

Ein einzelner Stoß ereignet sich daher im Mittel innerhalb der Strecke

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \rho_N \pi d^2} = \frac{V_T}{\sqrt{2} \sigma_0}. \quad (10.2)$$

Dabei nennt man die Fläche $\sigma_0 = \pi d^2$ den *Streuquerschnitt* des Moleküls, und λ die *mittlere freie Weglänge*.

Beispiel: Mittlere freie Weglänge in Luft und in Wasser

Luft hat bei Raumtemperatur und Normaldruck eine Teilchendichte $\rho_N = 2.5 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$. Der mittlere Abstand von einem Luftmolekül zum nächsten ist daher etwa

$$d_T = \left(\frac{1}{\rho_N} \right)^{1/3} = 3.4 \text{ nm}.$$

Nehmen wir als Moleküldurchmesser 4 \AA , dann ist das etwa das 9-fache des Moleküldurchmessers. Wir finden die mittlere freie Weglänge

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \rho_N \pi d^2} = 56 \text{ nm},$$

das ist noch einmal mehr als das sechzehnfache des Abstandes von einem Molekül zum nächsten. Das lässt darauf schliessen, dass sich an Luft die Moleküle über weite Strecken voneinander unabhängig bewegen und nur gelegentlich stossen.

In Wasser ist die Teilchendichte hingegen $\rho_N = 33.4 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}$. Das ergibt

$$d_T = 3.1 \text{ \AA}.$$

Nehmen wir als Moleküldurchmesser 2 \AA , dann ist d_T von derselben Grössenordnung. Wir finden die mittlere freie Weglänge

$$\lambda = 1.6 \text{ \AA},$$

was wieder in etwa dieselbe Distanz ist. Anhand dieser Ergebnisse vermuten wir, dass die Wechselwirkung zwischen den Wassermolekülen von grosser Wichtigkeit ist, so dass sie sich in einem beständigen hochkorrelierten Tanz bewegen.

10.4 Brownsche Bewegung

Lernziele:

- Sie verstehen das Konzept der Zufallsbewegung und der Diffusion.
- Sie kennen die charakteristische Zeitentwicklung der Varianz des Ortsvektors bei der Diffusion.
- Sie kennen die Definition der Diffusionskonstanten.

Wir interessieren uns nun noch etwas genauer für die Bewegung von Teilchen in einem Gas oder in einer Flüssigkeit auf Längenskalen, die viel grösser sind als die mittlere freie Weglänge. Wie ändert ein Teilchen seine Position mit der Zeit? Wie weit ist es von seinem Startpunkt nach einer gewissen Zeit t entfernt?

Bei der Beantwortung dieser Frage muss uns bewusst sein, dass ein Teilchen im Laufe der Zeit viele Stösse erfährt. Das Teilchen wird sich daher auf einem Weg mit sehr vielen unvorhersehbaren Richtungsänderungen bewegen. Wir sagen, das Teilchen *diffundiert* und sprechen von einer Zufallsbewegung. Abbildung 10.3 zeigt schematisch in der Ebene, wie eine solche Bewegung aussehen könnte.

Brownsche Bewegung. Die Brownsche Bewegung wurde 1827 vom Botaniker Robert Brown gefunden. Er beobachtete wie kleine Pflanzenpollen in einer Flüssigkeit, die er unter dem Mikroskop ansah, hin und her geschubst wurden. Es war ihm klar, dass es sich dabei nicht um kleine Lebewesen, sondern um kleine Schmutzpartikel handelte, die sich im Wasser bewegten. Tatsächlich demonstrierte er, dass es keine Lebewesen waren, indem er einen alten Quarzkristall aus der Erde untersuchte, in dem ein wenig Wasser schon seit Millionen von Jahren eingeschlossen war. In diesem Wasser konnte er dieselbe Art von ruckartiger Bewegung beobachten. Die theoretische Beschreibung der Brownschen Bewegung wurde 1905 von Einstein auf der Basis der Thermodynamik veröffentlicht. Später fanden auch Smoluchowski und Langevin alternative Herleitungen derselben Ergebnisse.

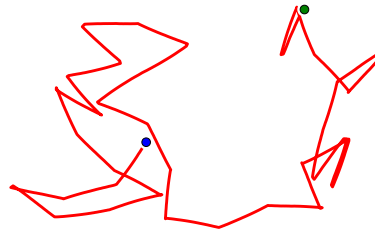
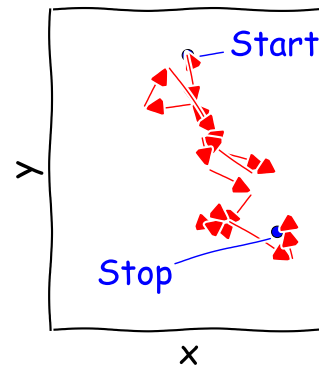
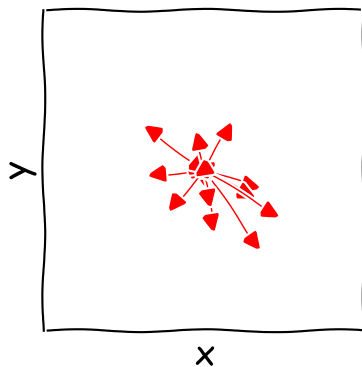


Abbildung 10.3: Zufallsbewegung ('random walk') eines Teilchens. Die zufälligen Richtungsänderungen kommen von Stößen mit anderen Teilchen.

Zufallsbewegung. Man kann das Grundprinzip der Brownschen Bewegung verstehen, wenn man sich vorstellt, dass die im Wasser schwimmenden Teilchen zwischen den zufälligen 'Kicks', die sie von den Wassermolekülen erhalten gewisse statistische Strecken $\Delta\vec{r}_j$ zurücklegen. Diese Vektoren beschreiben die *Zufallsbewegung*.

Die Vektoren $\Delta\vec{r}_j$ haben statistische Eigenschaften. Setzen wir alle $\Delta\vec{r}_j$ im Ursprung an, könnte das so aussehen (wir zeigen hier nur wenige Vektoren, um das Bild übersichtlich zu halten):



Der mittlere Betrag der zurückgelegten Strecke zwischen zwei Stößen ist

$$\langle |\Delta\vec{r}_j| \rangle \sim \lambda,$$

also in etwa die mittlere freie Weglänge. Die Richtungen der Vektoren $\Delta\vec{r}_j$ sind jedoch so verteilt, dass die Bewegung in jede beliebige Richtung gleich wahrscheinlich ist. Deshalb ist der Mittelwert

$$\langle \vec{r}_j \rangle = 0.$$

Der gesamte Weg \vec{R} des Teilchens innerhalb einer gegebenen Zeitspanne ist durch

$$\vec{R} = \sum_{j=1}^n \vec{r}_j$$

gegeben ist, wobei $n = t/\tau$ die (grosse) Zahl der Stösse ist, die das Teilchen in der Zeitspanne t erleidet. Dabei ist τ die mittlere Zeitspanne zwischen zwei Stössen. Im Mittel wird sich das Teilchen nicht fortbewegen, weil

$$\langle \vec{R} \rangle = \left\langle \sum_{j=1}^n \vec{r}_j \right\rangle = \sum_{j=1}^n \langle \vec{r}_j \rangle = 0.$$

Dabei mittelt man auch über alle Winkel des resultierenden Vektors \vec{R} . Interessiert uns nur die Schwankung des Abstandes vom Ursprung und die Richtung von \vec{R} ist uns gleichgültig, dann können wir den Mittelwert $\langle \vec{R}^2 \rangle = \langle R^2 \rangle$ betrachten. Diese Grösse nennt man die *Varianz* des Vektors \vec{R} . Wir finden

$$\langle R^2 \rangle = \left\langle \left(\sum_{j=1}^n \vec{r}_j \right) \cdot \left(\sum_{k=1}^n \vec{r}_k \right) \right\rangle = \sum_{j,k=1}^n \langle \vec{r}_j \cdot \vec{r}_k \rangle.$$

In dieser Doppelsumme gibt es Terme, für die $k = j$ ist, sowie Terme in denen $k \neq j$. Trennen wir sie, haben wir

$$\langle \vec{R}^2 \rangle = \sum_{j=1}^n \langle \vec{r}_j^2 \rangle + \sum_{\substack{j,k=1 \\ j \neq k}}^n \langle \vec{r}_j \cdot \vec{r}_k \rangle.$$

Der zweite Term auf der rechten Seite wird sich wegen der zufälligen Richtungen und Längen der \vec{r}_j für grosse n wegmitteln. Der erste Term enthält Mittelwerte $\langle \vec{r}_j^2 \rangle$, die für beliebige j gleich gross sind. Das Ergebnis der Summe ist daher proportional zu Zahl $n = t/\tau$ der Stösse ist. Damit finden wir

Varianz des Ortsvektors bei der Diffusion

$$\langle R^2 \rangle = \alpha t.$$

In Worten:

‘Die Varianz des Ortsvektors eines diffundierenden Teilchens ist proportional zur Zeit, die das Teilchen diffundiert.’

Diese Zeitabhängigkeit ist charakteristisch für das Phänomen der *Diffusion*. Die Proportionalitätskonstante α eignet sich daher zur Definition einer Diffusionskonstanten.

Diffusionskonstante

$$D := \frac{1}{6} \frac{\langle R^2 \rangle}{t}.$$

Der Faktor $1/6$ hat seinen Ursprung zum Teil in der Symmetrie der drei Raumrichtungen, die einen Faktor $1/3$ rechtfertigt. Mit

$$R^2 = x^2 + y^2 + z^2$$

ist

$$\langle R^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle.$$

Da bei der Brownschen Bewegung keine Richtung gegenüber einer anderen ausgezeichnet ist, gilt

$$\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle,$$

so dass

$$\langle R^2 \rangle = 3\langle x^2 \rangle$$

ist.

10.5 Diffusionsstrom

Lernziele:

- Sie sind mit dem Konzept des Teilchenflusses durch eine Fläche vertraut.
- Sie kennen das erste und das zweite Ficksche Gesetz und ihre Bedeutung.
- Sie können die Diffusionskonstante aus mikroskopischen Parametern des Systems abschätzen.
- Sie haben ein intuitives Gefühl für die Lösungen der Diffusionsgleichung.

In diesem Abschnitt betrachten wir die Diffusion noch aus der kinetischen Perspektive. Bei der Brownschen Bewegung gab es keinen weiteren Anreiz für das diffundierende Teilchen sich zu bewegen, als die statistischen Stöße mit den Wassermolekülen. Wir nennen das eine Gleichgewichtssituation. Als Beispiel von Diffusion in einer Nichtgleichgewichtssituation betrachten wir Ionen in einer wässrigen Lösung. Nehmen wir an, wir haben ein Gefäß mit Wasser, von dem wir mit einer Trennwand ein kleines Volumen abteilen. In dieses kleine Volumen geben wir eine kleine Menge Salz (NaCl), das sich im Wasser auflöst, so dass sich Na^+ und Cl^- -Ionen in der Lösung befinden. Dann ziehen wir die Trennwand vorsichtig heraus. Im ersten Moment werden noch immer alle Ionen im zuvor abgetrennten Volumen sein, aber mit der Zeit diffundieren sie natürlich in das andere Volumen, weil sie immer wieder von Wassermolekülen angestoßen werden, und dadurch zufällig herumschwimmen. Nach sehr vielen Stößen mit Wassermolekülen werden die Ionen gleichmässig im Behälter verteilt sein. Wir wollen jetzt ausrechnen, wie schnell diese Diffusion vor sich geht.

Zu diesem Zweck berechnen wir den Nettofluss von Ionen, der durch die Stöße mit den Wassermolekülen verursacht wird. Der Nettofluss ist die Zahl der Ionen, die netto von links nach rechts durch eine gedachte Trennfläche A gehen. Solch einen Fluss wird es nur geben, wenn die Verteilung der Ionen im Wasser nicht gleichmässig ist. Wir betrachten das Problem eindimensional in x -Richtung, d.h. es sind links mehr Ionen als rechts (siehe Abb. 10.4). Wir erhalten den Nettofluss durch eine Fläche, wenn wir die Ionen, die von links nach rechts durch die Fläche gehen als positiven Fluss rechnen, und davon Ionen, die von rechts nach links gehen als negativen Fluss *abziehen*. In einem kleinen Zeitintervall Δt werden Ionen mit der Geschwindigkeit $v_x > 0$ durch die Fläche treten, wenn sie zuvor links von der Fläche nicht weiter als $\Delta x = v_x \Delta t$ entfernt waren. Nennen wir die Teilchendichte der Ionen links von der Fläche ρ_N^- und rechts ρ_N^+ , dann ist der Nettofluss durch die Fläche A

$$I_x = \frac{\rho_N^- A v_x \Delta t - \rho_N^+ A v_x \Delta t}{\Delta t} = (\rho_N^- - \rho_N^+) A v_x.$$

Die Differenz der Konzentrationen links und rechts von der Fläche ist

$$\rho_N^+ - \rho_N^- = \frac{d\rho_N(x)}{dx} \Delta x \sim \frac{d\rho_N(x)}{dx} \lambda.$$

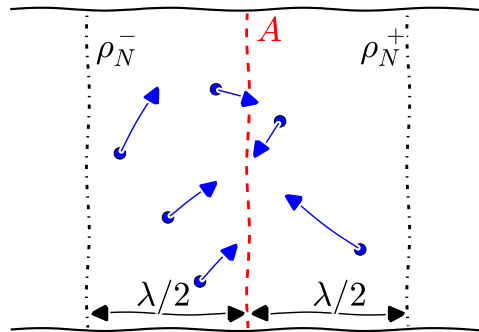


Abbildung 10.4: Flüssigkeit oder Gas in der Nähe einer Grenzfläche A mit unterschiedlichen Teilchendichten ρ_N^\pm rechts und links der Grenzfläche. Die Breite des dargestellten Gebiets entspricht in etwa der mittleren freien Weglänge λ .

Im letzten Schritt haben wir die Schichtdicke von berücksichtigten Ionen links und rechts von der Fläche mit jeweils $\lambda/2$ gewählt, weil Ionen aus einer Schicht der Gesamtdicke λ im Mittel ohne zu stoßen die Fläche durchqueren können. Wir erhalten damit den Nettostrom von Ionen pro Fläche

$$J_x = \frac{I_x}{A} \sim -v_x \lambda \frac{d\rho_N(x)}{dx}.$$

Wir haben also gefunden, dass der Nettofluss von Ionen durch eine Fläche proportional zum Gradienten der Teilchendichte ist. Es fragt sich natürlich noch, welche Geschwindigkeit v_x wir in dieser Gleichung einsetzen müssen. Es wird wohl irgendeine mittlere Geschwindigkeit sein, deren Wert wir später genauer analysieren werden. An dieser Stelle genügt es uns festzuhalten, dass der Nettofluss proportional zum Gradienten der Teilchendichte ist. Eine genauere Analyse ergibt, dass die Proportionalitätskonstante wiederum die Diffusionskonstante D ist, also ist die Diffusionsstromdichte pro Fläche

Erstes Ficksches Gesetz

$$J_x(x) = -D \frac{d\rho_N(x)}{dx}. \quad (10.3)$$

In Worten:

‘Die Diffusionsstromdichte ist proportional zum negativen Gradienten der Teilchendichte (Konzentration). Die Proportionalitätskonstante ist die Diffusionskonstante.’

Wir sehen an diesem Ergebnis, dass der Diffusionsstrom an beliebigen Orten im Gefäß nur dann Null sein wird, wenn keinerlei Gradienten in der Teilchendichte mehr bestehen, wenn also die Ionen homogen im Gefäß verteilt sind.

Für die Diffusionskonstante haben wir den Ausdruck $D \sim v_x \lambda$. Darin wird ein geeigneter Mittelwert der Geschwindigkeit auftreten, den wir an dieser Stelle noch nicht genau berechnen können. Eine genauere Rechnung ergibt für die

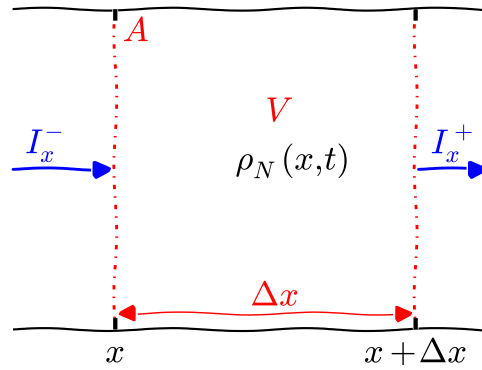


Abbildung 10.5: Kleines Volumen V , in das ein Ionenstrom I_x^- hineinfließt, während ein Ionenstrom I_x^+ herausfließt. Fließen mehr Ionen pro Zeit hinein als hinaus, muss die Ionendichte $\rho_N(x, t)$ im Volumen V zunehmen.

Diffusionskonstante

$$D = \frac{1}{3}v\lambda,$$

wobei v die mittlere Teilchengeschwindigkeit und λ die mittlere freie Weglänge ist.

Es gibt eine zweite Überlegung, die mit dem Diffusionsstrom der Ionen zu tun hat. Wir könnten das die ‘Erhaltung der Ionenzahl’ nennen. Betrachten wir, wie in Abb. 10.5 ein kleines Volumen V , in das von links ein Ionenstrom I_x^- hineinfließt, und nach rechts ein Ionenstrom I_x^+ hinausfließt, dann muss die Differenz $I_x^- - I_x^+$, d.h. die Zahl der Ionen, die hinein, aber nicht mehr hinausfließt, zu einer Zunahme der Ionenzahl im Volumen V führen. Quantitativ heisst das

$$(I_x^- - I_x^+)\Delta t = \Delta\rho_N V.$$

Nehmen wir für das Volumen $V = A\Delta x$, dann ist die Stromdifferenz

$$[I_x(x) - I_x(x + \Delta x)]\Delta t = \Delta\rho_N A\Delta x \Rightarrow -\frac{J_x(x + \Delta x) - J_x(x)}{\Delta x} = \frac{\Delta\rho_N}{\Delta t}.$$

Schreiben wir das differenziell (im Grenzfall $\Delta x \rightarrow 0$), dann erhalten wir das

Zweites Ficksches Gesetz

$$\frac{\partial\rho_N(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial J_x(x, t)}{\partial x} = 0. \quad (10.4)$$

Kombinieren wir die beiden Fickschen Gesetze (10.3) und (10.4), indem wir die Stromdichte aus dem ersten in das zweite einsetzen, dann erhalten wir die

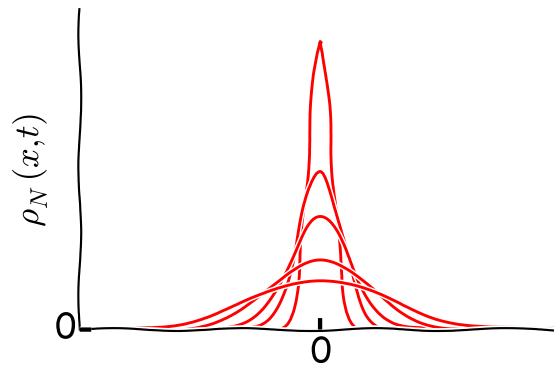


Abbildung 10.6: Eine spezielle Lösung der Diffusionsgleichung mit einer gaussförmigen Dichteverteilung, dargestellt zu verschiedenen Zeiten t . Für kleine Zeiten t ist die Verteilung scharf um Null konzentriert. Für grössere Zeiten verbreitert sich die Verteilung, weil die Teilchen von Gebieten mit hoher Dichte in Gebiete mit geringer Dichte diffundieren.

Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial \rho_N(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho_N(x, t)}{\partial x^2}.$$

Diese Gleichung erlaubt es uns im Prinzip aus einem gegebenen Konzentrationsprofil $\rho_N(x, t = 0)$ zu einem Zeitpunkt $t = 0$ das Konzentrationsprofil für $t > 0$ zu berechnen.

Wir werden diese Gleichung nicht lösen, sondern uns die spezifische Lösung

$$\rho_N(x, t) \propto \frac{1}{\sqrt{4Dt}} \left(\frac{\pi}{Dt} \right)^{1/2} e^{-x^2/4Dt}$$

ansetzen. Diese Lösung beschreibt eine gaussförmige Dichteverteilung im Raum, wie in Abb. 10.6 dargestellt. Die Breite der Gaussverteilung hängt gemäss \sqrt{Dt} von der Zeit ab. Für $t \rightarrow 0$ wird die Verteilung sehr scharf um $x = 0$ herum konzentriert sein. Das wäre die Situation, die entsteht, wenn wir zur Zeit $t = 0$ in ein sehr kleines Raumgebiet um $x = 0$ herum sehr viele Ionen in Lösung geben. Mit der Zeit nimmt die Konzentration bei $x = 0$ dann proportional zu $1/\sqrt{Dt}$ ab und die Breite der Verteilung nimmt entsprechend zu. Dabei bleibt die integrierte Dichte (d.h. die Fläche unter der Gausskurve) jedoch konstant, was die Erhaltung der Teilchenzahl widerspiegelt.

Kapitel 11

Druck und Arbeit

11.1 Druck

Lernziele:

- Sie kennen die Definition des Drucks und haben eine Vorstellung von seinem mikroskopischen Ursprung.
- Sie kennen den Zusammenhang zwischen Druck, Teilchendichte und kinetischer Energie beim idealen Gas.

Wir alle wissen, dass Gase oder Flüssigkeiten einen gewissen Druck haben. Wir wollen nun genau verstehen, wie Druck zustande kommt.

Manifestation des Drucks beim Gehör. Wenn unser Gehör ein wenig empfindlicher wäre, würden wir ein ständiges Rauschen hören. Der Grund ist, dass das Trommelfell im Kontakt mit der Luft ist, und die Luft besteht aus einer Menge von Molekülen, die in ständiger Bewegung sind und gegen das Trommelfell stossen. Wir können das nicht hören, weil die Atome so klein sind und die Empfindlichkeit des Ohres gerade nicht ausreicht. Das ständige trommeln von Atomen gegen das Trommelfell führt zu einer Kraft, die das Trommelfell nach innen drückt. Normalerweise spüren wir diese Kraft nicht, weil genauso viele Atome von innen gegen das Trommelfell prasseln, wie von aussen, so dass sich die Kräfte aufheben. Aber vielleicht kennen Sie das Gefühl ‘einen Druck auf dem Ohr’ zu haben, kurz bevor man mit dem Flugzeug landet, oder wenn man mit dem Fahrstuhl schnell in die oberen Stockwerke eines Hochhauses fährt.

Gas in einem Kolben. Um die Situation etwas quantitativer zu analysieren stellen wir uns ein mit Gas gefülltes Gefäss vor, das auf einer Seite mit einem beweglichen Kolben der Fläche A abgeschlossen ist (siehe Abb. 11.1). Ausserhalb des Gefässes ist Vakuum. Welche Kraft übt das Gas auf den Kolben aus? Immer wenn ein Gasmolekül auf den Kolben trifft, gibt es einen kurzen Kraftpuls, der den Kolben ein wenig nach aussen beschleunigt. In Abbildung 11.2 ist der zeitliche Verlauf der Kraft auf Flächenelemente des Kolbens verschiedener Grössen dargestellt. Vom Graphen links oben nach rechts unten vergrössern wir das betrachtete Flächenstück immer um einen Faktor 10. Bei der kleinsten Fläche A_1 ist in der gegebenen Zeitspanne nur ein Kraftpuls zu sehen. Wenn wir eine zehn mal grössere Fläche betrachten, kann man die einzelnen Pulse schon nicht mehr unterscheiden, aber die Gesamtkraft schwankt mit der Zeit noch stark. Je grösser die

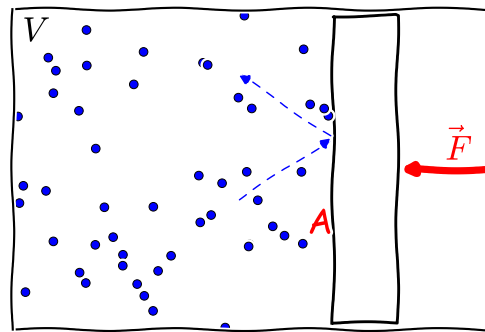


Abbildung 11.1: Ein Gas ist in einem Gefäss eingeschlossen, das mit einem beweglichen Kolben der Fläche A abgeschlossen ist. Durch die Stösse der Gasmoleküle mit dem Kolben übt das Gas eine mittlere Kraft aus. Dieser Kraft muss man von aussen mit einer Gegenkraft \vec{F} entgegenwirken, damit der Kolben an seiner Position bleibt.

Fläche wird, desto geringer sind die Schwankungen relativ zum zeitlichen Mittelwert der Kraft, die als gestrichelte Linie dargestellt ist. Beim Graphen rechts unten ist die Zahl der Stösse etwa 100'000. Die Kraft ist praktisch zeitlich konstant, die Schwankungen sind im Vergleich zum Mittelwert unmerklich. Die Gesetze der Statistik sagen uns, dass die relative Schwankung $\Delta F / \langle F \rangle$ der Kraft gemäss

$$\frac{\Delta F}{\langle F \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N_{\text{Stösse}}}}$$

mit der Zahl $N_{\text{Stösse}}$ der Stösse abnimmt. Bei makroskopischen Flächen ist $N_{\text{Stösse}}$ grösser als 10^{20} , so dass die relativen Schwankungen der Kraft kleiner sind als 10^{-10} .

Um der Gesamtkraft all der molekularen Stösse und damit der Bewegung des Kolbens entgegenzuwirken, müssen wir ihn von aussen mit einer gewissen mittleren Kraft nach innen drücken. Wir definieren den *Druck* p des Gases als diese mittlere Kraft $\langle F \rangle$ pro Fläche A des Kolbens. Die Druckkraft des Gases wirkt dabei senkrecht zum Kolben nach aussen.

Druck

$$p = \frac{\langle F \rangle}{A}.$$

In Worten:

‘Der Druck ist die mittlere Kraft, die ein Stoff auf eine Gefässwand ausübt, pro Fläche der Gefässwand.’

Dabei wirkt die Druckkraft $\langle F \rangle$ immer genau **senkrecht** zur Wandfläche.

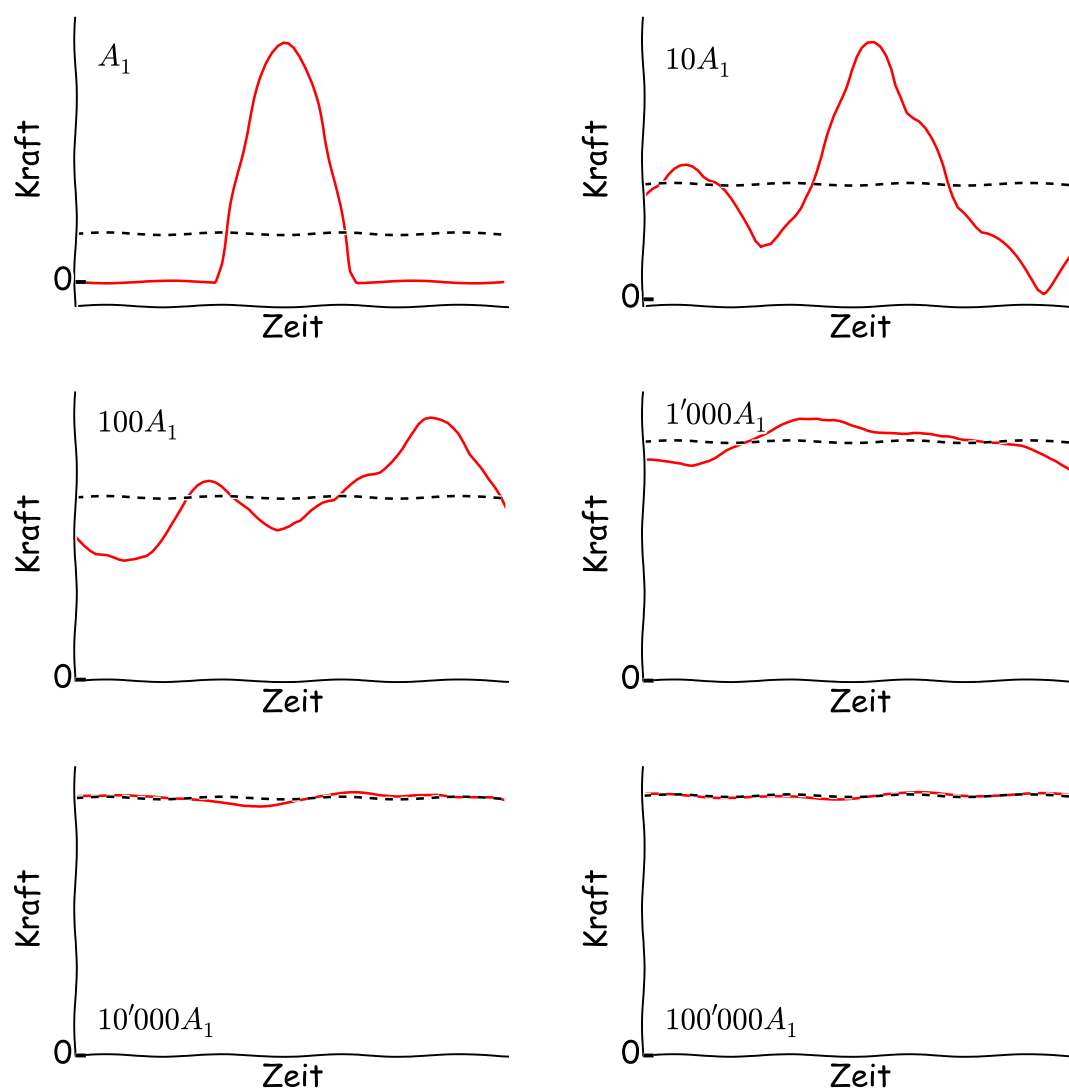


Abbildung 11.2: Kraft auf Flächenstücke des Kolbens verschiedener Grössen. Die gestrichelte Linie stellt den zeitlichen Mittelwert der Kraft dar. Von links oben nach rechts unten steigt die Fläche und damit die Zahl der Stösse von A_1 auf $100'000A_1$ jeweils um einen Faktor 10.

Notation:

Es ist in der Physik allgemein üblich, den Druck mit dem Symbol p zu bezeichnen. Damit besteht eine Verwechslungsgefahr mit dem Betrag des Impulses p in der Mechanik. Die Bedeutung des Symbols p in einer Formel muss daher aus dem Kontext klar sein.

Der Druck hat die Einheit

$$1 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = 1 \frac{\text{kg}}{\text{m s}^2} = 1 \text{ Pa}.$$

Dabei steht das Einheitensymbol 'Pa' für 'Pascal'.^a Für den Druck sind daneben noch andere Masseneinheiten gebräuchlich:

Name der Einheit	Einheitensymbol	Umrechnungsformel
Atmosphäre	atm	$1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$
Bar	bar	$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Pounds per square inch	psi	$1 \text{ psi} = 6.895 \times 10^3 \text{ Pa}$
Millimeter Quecksilbersäule	mmHg, Torr	$1 \text{ mmHg} = 133.322 \text{ Pa}$

^aBenannt nach dem französischen Mathematiker, Physiker und Philosophen Blaise Pascal, der im 17. Jahrhundert wegweisende Versuche zum Luftdruck durchgeführt hat.

Für biologische Systeme ist in der Regel der Umgebungsdruck massgeblich. Der Normaldruck ist $p = 1013.25 \text{ mbar}$. Der Luftdruck schwankt jedoch je nach Wetterlage und nimmt auch mit zunehmender Höhe ab. Typische Werte auf der Erdoberfläche liegen zwischen 700 und 1100 mbar.

Druck mikroskopisch. Wir leiten die mittlere Kraft $\langle F \rangle$, die das Gas auf den Kolben ausübt, aus mikroskopischen Überlegungen ab. Wir machen das in zwei Schritten: zunächst betrachten wir den Kraftstoss, den ein einzelnes Molekül bei einem Stoss erzeugt. Dann multiplizieren wir das mit der Zahl der Atome, die pro Sekunde auf die Wand treffen.

Den Stoss eines einzelnen Moleküls der Masse m mit der Wand betrachten wir als elastischen Stoss. Das bedeutet: wenn das Molekül mit der Geschwindigkeit v_x auf die Wand trifft, wird es dort reflektiert und schliesslich mit der Geschwindigkeit $-v_x$ zurückprallen. Die Impulsänderung im Sinne von Gl. (8.1) ist daher (beachten Sie, dass hier das Symbol p_x im Sinne eines Impulses gebraucht wird)

$$\Delta p_x = 2mv_x.$$

Nun brauchen wir noch die Zahl der Stösse auf die Wand in einem kleinen Zeitintervall Δt . Zunächst nehmen wir an, alle Moleküle hätten dieselbe Geschwindigkeit v_x in x -Richtung. Moleküle, die eine Geschwindigkeit v_x senkrecht zur Wand haben, werden die Wand im Zeitintervall Δt stossen, wenn sie nicht weiter als $\Delta x = v_x \Delta t$ von der Wand entfernt sind. Die mittlere Zahl der Stösse im Zeitintervall Δt ist daher

$$\langle N_{\text{Stösse}} \rangle = \rho_N A v_x \Delta t,$$

wobei ρ_N die Teilchendichte des Gases ist. Der gesamte Impulsübertrag auf die Wand im Zeitintervall Δt ist daher im Mittel

$$\langle \Delta p_{\text{Wand}} \rangle = \langle N_{\text{Stösse}} \rangle \Delta p_x = 2mv_x \rho_N A v_x \Delta t.$$

Damit ist die mittlere Kraft

$$\langle F \rangle = \frac{\langle \Delta p_x \rangle}{\Delta t} = 2\rho_N A m v_x^2.$$

Da in Wirklichkeit nicht alle Moleküle dieselbe Geschwindigkeit in x -Richtung haben, müssen wir auch v_x^2 noch über alle Moleküle mitteln, die auf die Wand zufliegen. Die Flugrichtungen der Moleküle ist zufällig, sodass genau so viele Moleküle auf die Wand zufliegen, wie von ihr weg. Wenn wir über alle Moleküle mitteln würden, dann würden aber positive wie auch negative Geschwindigkeiten beitragen. Hier interessiert uns also nur die Hälfte der Moleküle mit positivem v_x . Daher ergibt die Mittelung

$$\langle F \rangle = \frac{\langle \Delta p_x \rangle}{\Delta t} = \rho_N A m \langle v_x^2 \rangle,$$

und der Druck ist

$$p = \frac{\langle F \rangle}{A} = \rho_N m \langle v_x^2 \rangle.$$

Wenn die Moleküle im Gas herumfliegen und gelegentlich miteinander stossen, dann ist die x -Richtung keine ausgezeichnete Richtung. Vielmehr wird der Mittelwert des Quadrats der Geschwindigkeitskomponente in x -Richtung genau so gross sein, wie der in y - oder z -Richtung, also

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle.$$

Weil aber der das Quadrat des Betrags der Geschwindigkeit die Summe der Quadrate der Geschwindigkeitskomponenten ist, also

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2,$$

gilt auch

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle.$$

Druck eines (idealen) Gases

Daher können wir den Druck des Gases als

$$p = \frac{2}{3} \rho_N \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} \rho_N \langle E_{\text{kin}} \rangle \quad (11.1)$$

schreiben, wobei der letzte Term auf der rechten Seite der Gleichung die mittlere kinetische Energie eines Gasmoleküls ist.

In Worten:

‘Der Druck eines Gases ist 2/3 der Teilchendichte multipliziert mit der mittleren kinetischen Energie eines Gasmoleküls.’

11.2 Volumenarbeit

Lernziele:

- Sie kennen das Konzept der Volumenarbeit und können es anwenden.

Wollen wir den Kolben um eine kleine Strecke $dx > 0$ nach innen verschieben um das Gas zu komprimieren, müssen wir dabei am Gas die Kompressionsarbeit

$$dW_{\text{ext}} = -\langle F \rangle dx = -pAdx = -pdV$$

leisten. Beachte, dass bei Kompression die Volumenänderung dV negativ ist, das Volumen wird kleiner, die geleistete Arbeit ist daher positiv. Dadurch führen wir dem Gas Energie zu, egal wie langsam wir den Kolben verschieben. Das kommt daher, dass Gasmoleküle, die auf den bewegten Kolben treffen mit einer etwas grösseren Geschwindigkeit reflektiert werden als vom ruhenden Kolben. Daher nehmen die Gasmoleküle Energie auf und die Gesamtenergie des Gases steigt. Die Energiezunahme dW des Gases entspricht der Arbeit dW_{ext} , die wir am Gas leisten.

Energiezunahme des Gases durch Volumenarbeit

$$dW = -pdV. \quad (11.2)$$

In Worten:

‘Die vom Gas bei einer Volumenänderung verrichtete Arbeit ist das Negative des Drucks mal der Volumenänderung.’

Das negative Vorzeichen zeigt die Verringerung der Energie des Gases bei der Expansion an.

11.3 Mechanisches Gleichgewicht

Lernziele:

- Sie kennen die Bedingung für das thermodynamische Gleichgewicht zwischen Systemen in mechanischem Kontakt.

Stellen wir uns vor wir hätten einen Behälter mit einer verschiebbaren Trennwand. Links und rechts der Trennwand ist jeweils ein Gas eingeschlossen, wie in Abb. 11.3 dargestellt. Die Trennwand wird sich durch den Druck in den beiden Gasen schlussendlich so einstellen, dass die Kräfte auf die Trennwand von links und von rechts entgegengesetzt gleich gross sind, also dass schliesslich $p_1 = p_2$ gilt. Die beiden Gase sind in mechanischem Kontakt.

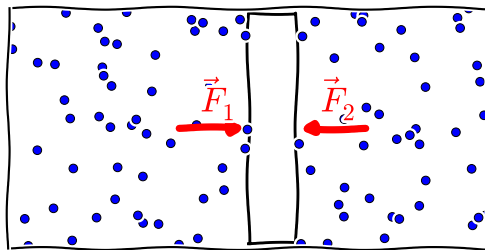


Abbildung 11.3: Gas in einem Behälter, der durch eine verschiebbare Trennwand in zwei Teile geteilt wird. Die Gase links und rechts der Trennwand üben jeweils eine Druckkraft \vec{F}_1 , bzw. \vec{F}_2 auf die Trennwand aus.

Drücke im thermodynamischen Gleichgewicht zwischen Systemen in mechanischem Kontakt

Allgemein gilt für zwei Systeme im thermodynamischen Gleichgewicht

$$p_1 = p_2.$$

In Worten:

‘Zwischen zwei thermodynamischen Systemen herrscht ein mechanisches Gleichgewicht, wenn die Drücke in beiden Systemen gleich gross sind.’

Dieses Gesetz gilt nicht nur für das mechanische Gleichgewicht zwischen Gasen, sondern zwischen beliebigen Systemen, wie zwei Flüssigkeiten, einer Flüssigkeit und einem Gas. Es ist insbesondere wichtig an Membranen in Zellen, wo mechanisches Gleichgewicht genau dann herrscht, wenn der Druck auf beiden Seiten der Membran derselbe ist. Diese Gleichgewichtsbedingung gilt aber auch für chemische Reaktionen in Flüssigkeiten in einem Reagenzglas. Die Reaktion findet unter konstantem Druck der Umgebung (normalerweise ist das der Luftdruck) statt.

Kapitel 12

Entropie

Bei den bisherigen Überlegungen zur statistischen Mechanik haben Mittelwerte und Varianzen eine grosse Rolle gespielt. Die mikroskopische Physik spielte dabei die Hauptrolle für das Verständnis der Phänomene. Wir wollen jetzt einen Schritt machen, der die mikroskopischen physikalischen Prozesse komplett in den Hintergrund drängt, und die physikalischen Systeme nur mit den Mitteln der Statistik beschreiben! Dabei führen wir den Begriff der Entropie ein.

Durch die statistische Betrachtungsweise setzen wir uns eine ganz neue ‘statistische Brille’ auf, mit der wir physikalische Systeme betrachten. Diese Sichtweise wird uns Einsichten in die Physik geben, die wir aus mikroskopischen Betrachtungen oft nur schwer, oder nur mit viel Detailarbeit herauschälen können. Für Sie ist es wichtig, diese ‘statistische Brille’ von der bisherigen ‘mikroskopisch physikalischen Brille’ zu unterscheiden und sich der ergänzenden Wirkungen der beiden Sichtweisen auf das Verständnis bewusst zu werden.

Wir stellen zunächst einen Zusammenhang zwischen der statistischen Beschreibung und der Mechanik her. Damit vermitteln wir das Herzstück der statistischen Mechanik und geben einen Einblick in die Notwendigkeit der Quantenmechanik.

12.1 Mikro- und Makrozustände

Lernziele:

- Sie sind mit der Unterscheidung zwischen Mikro- und Makrozuständen vertraut und kennen das Konzept der Multiplizität.
- Sie haben eine erste Vorstellung davon, wie man die Zahl der möglichen Mikrozustände eines Systems bei gegebenen makroskopischen Parametern bestimmt.

Mikrozustände. Wir definieren zunächst den mikroskopischen Zustand eines mechanischen Systems, auch *Mikrozustand* genannt. Besteht ein System aus einer beliebigen Zahl von N Teilchen, sagen wir Atomen, dann ist sein Zustand zu jedem Zeitpunkt durch die Koordinaten und Impulse aller Teilchen bestimmt [siehe (7.8)].

Notation:

$$\text{Mikrozustand} \equiv \mu \equiv (\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

Wir hatten das Symbol μ in der Mechanik für die reduzierte Masse verwendet. Im Folgenden wird die Bezeichnung jedoch ausschliesslich für den Mikrozustand eines Systems verwendet.

Alle möglichen Kombinationen von Impulsen und Orten der N Teilchen bilden eine riesige Menge von möglichen Mikrozuständen des Systems. Im Laufe der Zeit ändert sich der Mikrozustand des Systems gemäss den internen dynamischen Gesetzen, wie etwa den Newtonschen Bewegungsgleichungen. Beim Gas ändern sich zum Beispiel die Orte der Atome durch die Bewegung der Gasmoleküle, und die Impulse ändern sich bei den Stössen. Ähnlich verhält es sich in einer Flüssigkeit. Betrachten wir ein grosses Molekül als das System, dann könnten die Atome des Moleküls um ihre Gleichgewichtspositionen schwingen und auf diese Weise ständig ihre Orte und Impulse verändern.

Die Energie eines Mikrozustandes μ ist

$$\epsilon(\mu) = \mathcal{H}(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N),$$

also durch den Hamiltonian des mechanischen Systems gegeben.

Mikrozustände und Makrozustand. Nehmen wir nun an, ein mechanisches System, das aus N Teilchen besteht habe die feste Gesamtenergie E , das feste Volumen V , und die feste Teilchenzahl N . Dann können wir aus der grossen Menge von möglichen Mikrozuständen μ eine Untermenge isolieren, die nur Zustände mit dieser Gesamtenergie, diesem Volumen und dieser Teilchenzahl enthält. Ist das System energetisch isoliert, kann es also keine Energie mit dem Rest der Welt austauschen, dann kann die interne Dynamik nurmehr Zustände dieser Untermenge hervorbringen. Eine solche Untermenge von mikroskopischen Zuständen, die zu einer festen Teilchenzahl N , einer festen Energie E und einem festen Volumen V gehören, nennen wir einen *Makrozustand* des Systems und bezeichnen ihn mit (E, V, N) . Die Grössen E , V , und N sind *makroskopische Parameter* des Systems.

Damit ein Mikrozustand μ zum Makrozustandes (E, V, N) gehört, muss er die Bedingung

$$E = \epsilon(\mu) = \mathcal{H}(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

erfüllen. Zudem dürfen die Ortvektoren \vec{r}_i der Teilchen nur im Volumen V liegen.

Zahl der Mikrozustände zu gegebenem Makrozustand. Können wir abzählen, wie viele mikroskopische Zustände ein Makrozustand enthält? Im Rahmen der klassischen Mechanik ist die Antwort auf diese Frage negativ. Orts- und Impulsvektoren haben Komponenten, die reelle Zahlen sind, und die reellen Zahlen sind nicht abzählbar.

Hier kommt jedoch die Quantenmechanik zu Hilfe. Im Rahmen dieser Theorie werden die möglichen Mikrozustände μ mit einer bestimmten Energie, einem bestimmten Volumen und einer bestimmten Teilchenzahl abzählbar. Wir bezeichnen die Zahl der möglichen Systemzustände von N Teilchen in einem Volumen V bei einer bestimmten Energie E mit $\Omega(E, V, N)$.

Notation:

$$\text{Makrozustand} \equiv (E, V, N)$$

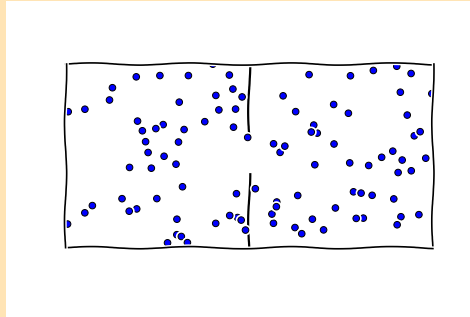
$$\text{Zahl der Mikrozustände } \mu \text{ eines Makrozustands} \equiv \Omega(E, V, N).$$

Wir nennen $\Omega(E, V, N)$ die *Multiplizität* des Makrozustandes (E, V, N) .

Bevor wir uns etwas genauer mit der Quantenmechanik befassen, machen wir ein einfaches Beispiel zu den Begriffen Mikro- und Makrozustand, sowie Multiplizität.

Beispiel: Verteilung von Teilchen im Kasten

Wir betrachten einen Kasten mit zwei Kompartementen gleichen Volumens, auf die sich N unterscheidbare Teilchen verteilen, die wir mit 1 bis N durchnummerieren. Zwischen den Kompartementen können Teilchen durch Diffusion ausgetauscht werden. Sie können sich zum Beispiel ein Gas oder eine Flüssigkeit in einem Behälter vorstellen, wie in der Abbildung dargestellt. Hier interessieren wir uns dafür, wie sich die Teilchen zwischen dem rechten und linken Kompartement aufteilen.



Wir vereinfachen das Problem auf zweierlei Weise: zum einen vernachlässigen wir die Bewegung, d.h. die Impulse der Teilchen komplett. Zum anderen führen wir nicht über die genauen Positionen der Teilchen in den Kompartementen Buch, sondern reduzieren die Ortsvektoren auf die Aussage, ob das Teilchen im linken oder rechten Kompartement ist.

Mikrozustände. Um das Problem übersichtlich zu halten, nehmen wir zunächst den Fall $N = 3$ und nummerieren die Teilchen mit den Zahlen Eins bis Drei. Wir haben die folgenden acht *Mikrozustände* μ , die das System annehmen kann:

Mikrozustand μ	links	rechts
1	1, 2, 3	–
2	1, 2	3
3	1, 3	2
4	2, 3	1
5	1	2, 3
6	2	1, 3
7	3	1, 2
8	–	1, 2, 3

Dabei bedeutet der Ausdruck ‘Mikrozustand’, dass wir genau wissen *welches* Teilchen in welchem Kompartement ist. Etwas strenger gesagt: wir wissen genau an welchem Ort sich jedes Teilchen befindet.

Makrozustände. Wir definieren nun eine makroskopische Variable k , die angibt wie viele Teilchen im linken Kasten sind. Jeder Wert von k bestimmt einen Makrozustand dieses Systems. Wir geben k mit römischen Ziffern an. Die Makrozustände sind demnach 0, I, II und III. Wir interessieren uns also im Gegensatz zum Mikrozustand nicht mehr dafür, wo *jedes*

einzelne Teilchen ist, sondern nur noch *wie viele* Teilchen in dem einen oder in dem anderen Kompartement sind. Die folgende Tabelle gibt die Multiplizität $\Omega(k)$ des Makrozustandes k an, also die Zahl der Mikrozustände, die zu jedem Makrozustand gehören.

Makrozustand	Zahl der Mikrozustände (Multiplizität)
k	$\Omega(k)$
0	1
I	3
II	3
III	1

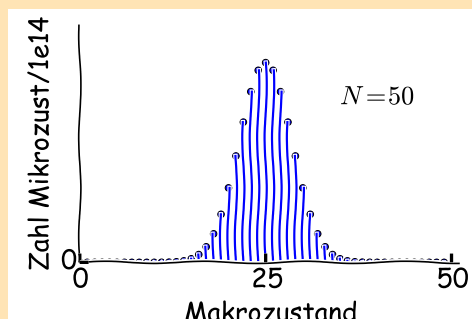
Verallgemeinerung auf N Teilchen. Im allgemeinen Fall von N Teilchen ist die Zahl der Mikrozustände 2^N , denn für jedes der N Teilchen haben wir die Wahl zwischen zwei Kompartementen. Die Multiplizität $\Omega(k)$ des Makrozustands mit k Teilchen im linken Kompartement finden wir so: wir wählen uns nacheinander k Teilchen aus der Menge der N Teilchen aus. Bei der Wahl des ersten haben wir N Möglichkeiten, bei der des zweiten $N - 1$, usw., und bei der Wahl des k -ten haben wir $N - k + 1$ Möglichkeiten. Das gibt insgesamt

$$N \cdot (N - 1) \cdot (N - 2) \cdot \dots \cdot (N - k + 1) = \frac{N!}{(N - k)!}$$

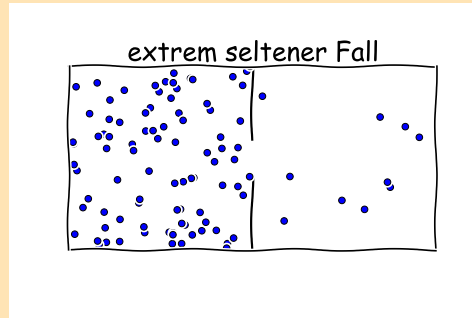
Möglichkeiten. Nun kommt es aber nicht auf die Reihenfolge an, in der wir die Teilchen gezogen haben. Nehmen wir die k gezogenen Teilchen fragen, wie viele Möglichkeiten es gibt, sie in verschiedene Reihenfolgen zu legen, dann sind das $k \cdot (k - 1) \cdot (k - 2) \cdot \dots \cdot 1 = k!$. Damit ist

$$\Omega(k) = \frac{N!}{k!(N - k)!} = \binom{N}{k}.$$

Die Schreibweise auf der rechten Seite liest man ' k aus N ', denn sie beschreibt, auf wie viele Arten wir k Teilchen aus einer Menge von N unterscheidbaren Teilchen auswählen können. In anderem Zusammenhang nennt man ' k aus N ' auch den *Binomialkoeffizienten*. Wir stellen die Verteilung $\Omega(k)$ graphisch dar:

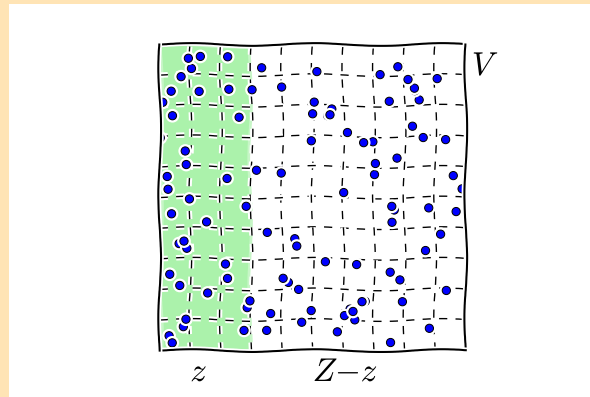


Wir sehen, dass die weitaus meisten Mikrozustände dort versammelt sind, wo die Aufteilung der Teilchen auf die beiden Kompartimente in etwa hälftig ist. Aussergewöhnliche Mikrozustände, wie der unten abgebildete, sind hingegen extrem unwahrscheinlich und daher praktisch meist irrelevant.



Diese Betrachtung bestätigt unsere Ergebnisse bei der Diffusion auf eine rein statistische Weise: der Gleichgewichtszustand für die Verteilung der Teilchen auf die beiden Kompartimente, in dem kein Nettofluss zwischen der linken und der rechten Hälfte stattfindet ist der statistisch häufigste Zustand!

Verallgemeinerung auf ungleich grosse Kompartimente. Wir können dieses Beispiel auf den Fall verallgemeinern, in dem die beiden Kompartimente unterschiedliche Volumina haben. Wir teilen das Gesamtvolumen V in Z kleine Zellen gleicher Grösse ein, von denen z im linken und $Z - z$ im rechten Kompartiment liegen.



Die Zahl der Mikrozustände ist bei N unterscheidbaren Teilchen Z^N . Nun interessieren wir uns für die Zahl der Möglichkeiten, k Teilchen im linken Kompartiment zu haben.

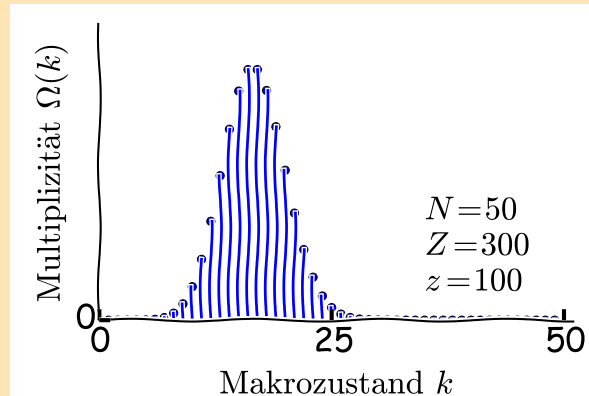
Das Problem löst man wiederum mit den Methoden der Kombinatorik. Zunächst wählen wir aus den N Teilchen k aus. Dafür haben wir

$$\binom{N}{k}$$

Möglichkeiten. Diese k Teilchen können wir auf z^k Arten auf die z Zellen im linken Kompartiment verteilen. Die Verbleibenden $N - k$ Teilchen können wir auf $(Z - z)^{N-k}$ Arten

auf die Zellen im rechten Kompartement verteilen. Damit haben wir die Multiplizität des Makrozustandes mit k Teilchen im linken Kompartement

$$\Omega(k) = \binom{N}{k} z^k (Z - z)^{N-k} = \frac{N!}{k!(N-k)!} z^k (Z - z)^{N-k}.$$



Vielleicht erinnert Sie der Ausdruck für $\Omega(k)$ an die Binomialverteilung, die Sie im Gymnasium kennen gelernt haben. Tatsächlich können wir Z^N ausklammern und schreiben

$$\Omega(k) = Z^N \binom{N}{k} \left(\frac{z}{Z}\right)^k \left(1 - \frac{z}{Z}\right)^{N-k}.$$

Nennen wir $p := z/Z$ die ‘Trefferwahrscheinlichkeit’, dann haben wir wirklich die Binomialverteilung

$$\mathcal{B}(k; N, p) = \binom{N}{k} p^k (1 - p)^{N-k}.$$

Der Vorfaktor Z^N ist die Multiplizität von beiden Kompartementen zusammen.

Wir sehen an der Abbildung, dass für $z/Z = 1/3$ das Maximum etwa bei $N/3$ liegt. Das ist ganz allgemein der Fall: der Makrozustand mit der grössten Multiplizität ist immer der, bei dem sich die Teilchen entsprechend dem Volumenverhältnis gleichmässig aufteilen. Mit anderen Worten heisst das, dass die Teilchen meistens gleichmässig verteilt sind!

12.2 Ausflug in die Quantenmechanik.

Lernziele:

- Sie können quantenmechanische Energieskalen abschätzen.
- Sie wissen, warum quantenmechanische Mikrozustände abzählbar sind.
- Sie sind in der Lage die Multiplizität von einfachen Systemen zu bestimmen.
- Sie haben eine Intuition für die Multiplizität eines makroskopischen Zustands entwickelt und können damit argumentieren.

Wir haben im letzten Kapitel gesehen, dass die Einteilung des Volumens in diskrete Zellen das Abzählen der Zustände des Systems erlaubte. Diese Prozedur war dort jedoch nicht physikalisch motiviert. Das wollen wir jetzt nachholen.

Zu Beginn des 20. Jahrhunderts hat der Physiker Max Planck bei der statistischen Beschreibung von elektromagnetischer Strahlung das Konzept der abzählbaren Mikrozustände eingeführt, noch bevor es die Theorie der Quantenmechanik in ihrer heutigen Form gab. Wegen der mangelnden Abzählbarkeit der Mikrozustände in der klassischen Mechanik musste er in einem ‘Akt der Verzweiflung’ eine ‘Hilfskonstante’ h als Zellenvolumen einführen, die er am Ende der Rechnung gegen Null gehen lassen wollte.¹ Dieser Grenzfall führte jedoch nicht zu sinnvollen Ergebnissen, so dass Planck die sogenannte *Quantenhypothese* aufstellte: gemäss dieser Hypothese kann ein harmonischer Oszillator der Frequenz f nur ganzzahlige Vielfache der Energie hf aufnehmen oder abgeben. Das war die Geburtsstunde der Quantenphysik. Heute haben wir h als Naturkonstante erkannt und nennen sie das *Plancksche Wirkungsquantum*. Das Plancksche Wirkungsquantum hat den Wert

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js.}$$

Abbildung 12.1 zeigt die quantisierten Energieniveaus des harmonischen Oszillators.

12.2.1 Dimensionsanalyse quantenmechanischer Energieskalen.

Das Einführen des Planckschen Wirkungsquantums in die Naturwissenschaften hat gravierende Auswirkungen auf die Energieskalen uns bereits bekannter mechanischer Bewegungen. Aus der Mechanik kennen wir die Methode der Dimensionsanalyse, die es uns erlaubt Skalenparameter für physikalische Systeme zu bestimmen. Hier werden wir diese Technik noch etwas systematischer kennenlernen und damit charakteristische quantenmechanische Energieskalen für wichtige mechanische Bewegungen ableiten.

Schwingung des zweiatomigen Moleküls. Bei der Schwingung des zweiatomigen Moleküls zum Beispiel, die durch Gleichung (5.10) beschrieben ist, tritt die Masse m und die Federkonstante $2k$ als Parameter auf. Zusammen mit dem hier eingeführten Planckschen Wirkungsquantum haben wir drei Parameter des Problems. Wir fragen uns nun: können wir daraus eine charakteristische Energieskala ϵ konstruieren?

¹Planck selbst schreibt dazu: ‘Das war eine rein formale Annahme, und ich dachte mir nicht viel dabei, sondern eben nur das, dass ich unter allen Umständen, koste es was es wolle, ein positives Resultat herbeiführen musste.’ [M. Planck, Brief an Robert Williams Wood von 1931. Wiedergegeben in *Frühgeschichte der Quantentheorie*, p. 31, von A. Hermann (Physik Verlag, Mosbach 1969)]

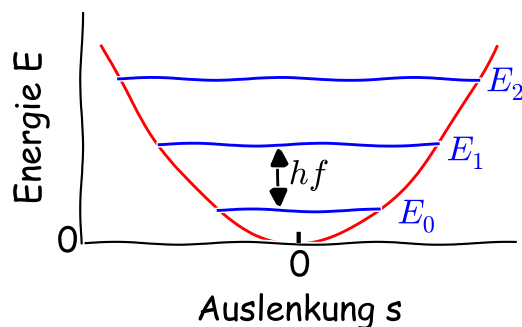


Abbildung 12.1: Quantisierte Energieniveaus eines harmonischen Oszillators. Die rote Kurve stellt die klassische potentielle Energie dar. Die blauen Linien sind die quantisierten Werte der Gesamtenergie, die quantenmechanisch erlaubt sind. Ihr Abstand ist $\Delta E = hf$.

Formal gehen wir so vor: wir schreiben die Parameter mit ihren Dimensionen in einer Tabelle auf:

Parameter	m	$2k$	h	ϵ
Dimension:	M	M/T ²	M L ² /T	ML ² /T ²

Nun fragen wir, ob es eine Kombination der drei Parameter m , k , und h der Form

$$m^{p_1} (2k)^{p_2} h^{p_3}$$

mit bestimmten Potenzen p_1 , p_2 und p_3 gibt, welche die Dimension der Energie ϵ hat. Wir fragen also nach Lösungen der Gleichung

$$M^{p_1} \left(\frac{M}{T^2} \right)^{p_2} \left(\frac{ML^2}{T} \right)^{p_3} = \frac{ML^2}{T^2}.$$

Durch Vergleich der Potenzen der Dimensionen die in diesem Produkt auftreten mit den Potenzen der Dimensionen der Energie finden wir die drei Gleichungen

$$\begin{aligned} \text{Potenzen von M: } p_1 + p_2 + p_3 &= 1 \\ \text{Potenzen von T: } -2p_2 - p_3 &= -2 \\ \text{Potenzen von L: } 2p_3 &= 2 \end{aligned}$$

Aus der dritten Gleichung finden wir $p_3 = 1$, dann aus der zweiten $p_2 = 1/2$ und dann aus der ersten $p_1 = -1/2$. Damit haben wir die charakteristische Energieskala für die Schwingung

$$\epsilon = m^{-1/2} (2k)^{1/2} h^1 = h \sqrt{\frac{2k}{m}} = 2\pi h f.$$

für das schwingende Molekül. Beim letzten Schritt haben wir Gl.(5.15) verwendet. Wir finden also, bis auf den Faktor 2π die (quantenmechanisch exakte) Quantisierungsenergie hf von Planck. Eine genaue Analyse der Molekülschwingung im Rahmen der Quantenmechanik ergibt tatsächlich anstelle der klassischen Energie (7.11) die quantisierte Energie

$$E_n = hf \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Vergleich mit Gl. (7.11) zeigt uns, dass die klassische Schwingungsamplitude A nicht beliebige, sondern nur diskrete Werte annehmen kann. Zudem gibt es für $n = 0$ eine minimale Energie $hf/2$, die man die *Nullpunktsenergie* nennt.

Rotation des zweiatomigen Moleküls. Bei der Rotation des zweiatomigen Moleküls haben wir die rotierende Gesamtmasse $2m$ und den Abstand $2r_0$ der zwei Atome als Parameter. Das ergibt nach derselben Methode wie oben die charakteristische Energieskala für die Rotation

$$\epsilon = \frac{h^2}{4mr_0^2} = \frac{h^2}{2\Theta}.$$

Im Nenner erkennen wir das Trägheitsmoment des Moleküls $\Theta = 2mr_0^2$ wieder. Vergleich mit der klassischen Rotationsenergie (7.2) lässt uns vermuten, dass bei der Drehbewegung das Quadrat des Drehimpulses quantisiert sein könnte. Tatsächlich liefert die Quantenmechanik die quantisierten Energien der Rotationsbewegung

$$E_\ell = \frac{\vec{L}^2}{2\Theta} = \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\Theta}, \quad \ell = 0, 1, 2, \dots$$

Dabei ist $\hbar = h/2\pi$. Die Quantenzahlen ℓ nennen wir *Drehimpulsquantenzahl*.

Notation:

Die Grösse

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

nennen wir ‘h-quer’. Es ist eine sehr häufig benutzte Abkürzung in der Quantenmechanik.

Ist die Drehimpulsquantenzahl ℓ gegeben, so liegt der Betrag des Drehimpulses, nicht jedoch seine Richtung fest. Die Quantenmechanik zeigt, dass zusätzlich zum Betrag des Drehimpulses auch noch eine Komponente des Drehimpulses quantisiert ist. Per Konvention nimmt man die z -Komponente und schreibt

$$L_z = \hbar \ell_z, \quad \ell_z = -\ell, -\ell+1, \dots, \ell-1, \ell.$$

Die möglichen Orientierungen eines Drehimpulsvektors mit $\ell = 1$ sind in Abb. 12.2 dargestellt.

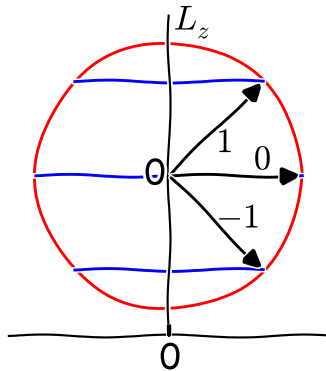


Abbildung 12.2: Ein Drehimpulsvektor zu Quantenzahl $\ell = 1$ hat die drei möglichen Orientierungen $\ell_z = 0, \pm 1$.

Freie Bewegung eines Teilchens in einer Dimension. Nehmen wir zuletzt die freie Bewegung eines Teilchens der Masse m in einer Dimension. Die Bewegung sei auf ein Gebiet der Länge L beschränkt. Es ergibt sich die charakteristische Energieskala

$$\epsilon = \frac{h^2}{mL^2}.$$

Vergleich mit der klassischen kinetischen Energie $p_x^2/2m$ lässt uns hier vermuten, dass der Impuls des Teilchens quantisiert ist. Tatsächlich liefert die Quantenmechanik die quantisierte Energie des Teilchens in einem eindimensionalen Kasten (siehe auch Abb. 12.3)

$$E_n = \frac{p^2}{2m} = \frac{h^2}{8mL^2}n^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

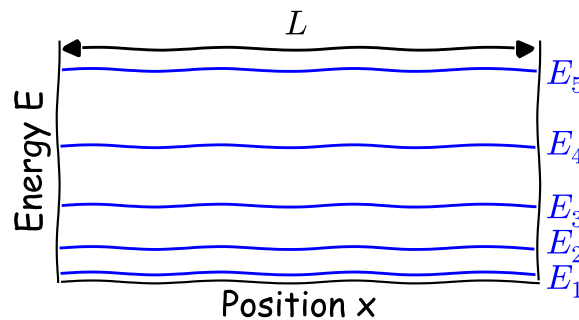


Abbildung 12.3: Quantisierte Energieniveaus in einem Kasten der Breite L . Die Quantisierung der Energie ist gleichbedeutend mit der Quantisierung des Impulses.

Demnach haben wir die Quantisierung von pL gemäss

$$pL = \frac{h}{4}n.$$

12.2.2 Mikrozustände eines quantenmechanischen Systems.

Die obigen Beispiele sollen genügen, um klar zu machen, dass die Zahl der Mikrozustände eines Systems in der Quantenmechanik abzählbar werden. Das liegt an den ganzen Zahlen, den sogenannten Quantenzahlen, die in den Ausdrücken für die Energien der einzelnen Teilchen vorkommen. Die Nachfolgende Tabelle gibt einen Vergleich der Beschreibung des Zustands eines einzelnen zweiatomigen Moleküls in einem Kasten in der klassischen Mechanik und in der Quantenmechanik:

Art der Bewegung	klassisch	quantenmechanisch
Freie Bewegung in einem Kasten	(\vec{p}, \vec{r})	n_x, n_y, n_z
Rotationsbewegungen	\vec{L}	ℓ, ℓ_z
Schwingungen	A	n

Dabei sind \vec{p} und \vec{r} der Schwerpunktsimpuls und der Ort des Molekülschwerpunkts, \vec{L} ist der Drehimpuls des Moleküls, und A ist die Schwingungsamplitude. Alle Quantenzahlen in der rechten Spalte sind ganze Zahlen und garantieren damit die Abzählbarkeit von Zuständen.

Bevor wir zur Beschreibung eines Systems von vielen Teilchen übergehen, ist es sinnvoll die Quantenzahlen eines Teilchens zusammen zu fassen. Wir bezeichnen zum Beispiel mit

$$q := (n_x, n_y, n_z, \ell, \ell_z, n)$$

den Zustand eines einzelnen Moleküls. Ein Mikrozustand μ eines Systems von N Molekülen ist dann durch einen Satz von Quantenzahlen q_j gegeben, also

$$\mu \equiv (q_1, q_2, q_3, \dots, q_N).$$

Die Gesamtenergie ϵ_μ eines quantenmechanischen Mikrozustandes ist eine Funktion der Quantenzahlen. Wir schreiben

$$\epsilon(\mu) = \mathcal{H}(q_1, q_2, q_3, \dots),$$

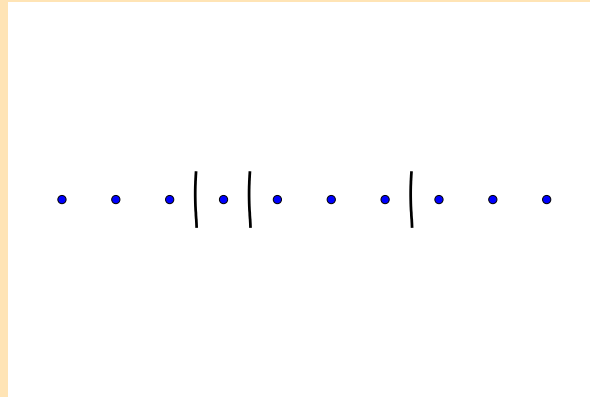
wobei \mathcal{H} die hamiltonsche Funktion des quantenmechanischen Systems ist.

Multiplizität eines quantenmechanischen Systems bestimmen. Nun stellt sich die Frage, wie wir die Multiplizität eines gegebenen quantenmechanischen Systems bestimmen können. Die Antwort auf diese Frage hängt natürlich von den genauen Eigenschaften des Systems ab. Wir werden daher das Prinzip anhand von Beispielen vermitteln.

Beispiel: System von schwingenden Molekülen

Wir betrachten ein System von N identischen ortsfesten schwingenden Molekülen in einem festen Stoff mit der Gesamtenergie $E = hf(K + 1/2)$, wobei K eine ganze Zahl ist. Wir vernachlässigen die Schwerpunkts- und Rotationsbewegung der Moleküle. Die Frage nach der Multiplizität lässt sich dann so formulieren: auf wie viele verschiedene Arten kann man K Energiequanten hf auf N Oszillatoren verteilen?

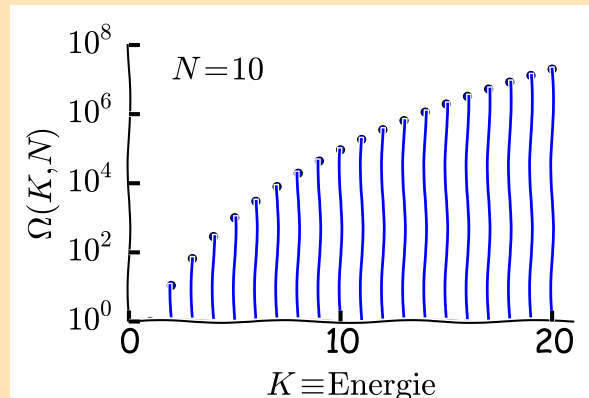
Schreiben wir uns eine bestimmte Verteilung für $K = 10$ und $N = 4$ einmal an:



Die Punkte repräsentieren die $K = 10$ Energiequanten, die $N - 1 = 3$ vertikalen Striche trennen die vier Oszillatoren voneinander. Insgesamt sind das $K + N - 1$ Zeichen (Punkte und Striche), die wir nebeneinander anordnen. Wären alle Zeichen verschieden, hätten wir $N!$ Anordnungen. Da die K Punkte aber alle identisch sind, können wir sie beliebig vertauschen, ohne die Anordnung zu ändern. Dafür gibt es $K!$ Möglichkeiten. Dasselbe gilt für die Striche: beliebiges Vertauschen ändert die Anordnung nicht. Es gibt $(N - 1)!$ Vertauschungsmöglichkeiten. Daher ist

$$\Omega(K, N) = \frac{(K + N - 1)!}{K!(N - 1)!} = \binom{N - 1 + K}{K} \quad (12.1)$$

Als Funktion der Energie des Systems, repräsentiert durch K sieht die Funktion so aus:



Wir sehen, dass die Multiplizität mit der Energie extrem stark ansteigt, in dem dargestellten Bereich um etwa 10^8 . Ein ähnliches Verhalten finden wir als Funktion von N bei fester Energie. Für ein makroskopisches System mit einem Mol Oszillatoren und ebenso vielen Energiequanten (das ist im Schnitt nur ein Energiequant pro Oszillator) wird

$$\Omega(K = 1 \text{ mol}, N = 1 \text{ mol}) = 10^{8.3 \times 10^{23}},$$

also eine unvorstellbar grosse Zahl.

Beispiel: Nicht wechselwirkendes (ideales) Gas von Teilchen

Betrachten wir ein Gas mit einer grossen Zahl N von ununterscheidbaren Teilchen der Masse m , die nicht miteinander wechselwirken. Das Gas sei in einem würfelförmigen Behälter mit dem Volumen V eingeschlossen und habe die Gesamtenergie E . Die Bestimmung der Multiplizität des Systems ist wiederum eine Frage der Kombinatorik. Wir ersparen uns die nicht ganz einfache Rechnung und geben hier nur das Ergebnis

$$\Omega(E, V, N) = \frac{1}{N!} \frac{1}{2^{3N}} \frac{2\pi^{3N/2}}{(3N/2 - 1)!} \left(\frac{E}{h^2/8mV^{2/3}} \right)^{(3N-1)/2}.$$

Wir sehen, dass die Multiplizität enorm schnell mit der Energie, aber auch mit dem Volumen und auch mit der Teilchenzahl anwächst.

Beispiel: Multiplizität in der festen, flüssigen und gasförmigen Phase

Wir versuchen ein wenig Intuition für die Multiplizität jenseits der mathematischen Beschreibung zu entwickeln. Zu diesem Zweck betrachten wir ein Ensemble aus N Molekülen, zum Beispiel H_2O -Molekülen.

Eis. Bei Temperaturen unter 0°C ist das Wasser geforen. Jedes Molekül hat einen festen Platz im Raum. Rotationsbewegungen sind nicht möglich. Schwingungen der Moleküle finden allenfalls mit kleiner Amplitude um die festen Positionen statt. In diesem Zustand hat das

System eine gewisse Energie E_{Eis} , und nimmt ein bestimmtes Volumen V_{Eis} ein. Nennen wir die Multiplizität dieses Makrozustandes Ω_{Eis} .

Wasser. Nun betrachten wir dieselbe Anzahl von N Wassermolekülen im flüssigen Zustand. Das Volumen hat sich im Vergleich zum Eis nur wenig verändert, also ist $V_{\text{Wasser}} \approx V_{\text{Eis}}$. Die Moleküle sitzen jedoch nicht mehr an festen Orten, sondern bewegen sich in der Flüssigkeit. Die Energie E_{Wasser} ist sicher deutlich grösser als E_{Eis} , denn wir mussten das Eis ja aufheizen, um es zu schmelzen. Dabei haben wir dem Eis Energie zugeführt. Da die Multiplizität mit der Energie stark ansteigt, hat die flüssige Phase von H_2O sicher einen viel grösseren Wert, als die von Eis, also

$$\Omega_{\text{Wasser}} \gg \Omega_{\text{Eis}}.$$

Dampf. Nun führen wir den H_2O -Molekülen noch mehr Energie zu, so dass das Wasser verdampft. Damit ist $E_{\text{Dampf}} > E_{\text{Wasser}}$. Auch das Volumen des Wasserdampfs hat sich im Vergleich zur Flüssigkeit enorm erhöht (es ist etwa 1000-mal grösser geworden). Also ist $V_{\text{Dampf}} > V_{\text{Wasser}}$. Damit muss auch die Multiplizität enorm zugenommen haben. Insgesamt haben wir daher die Beziehungen

$$\Omega_{\text{Eis}} \ll \Omega_{\text{Wasser}} \ll \Omega_{\text{Dampf}}.$$

Damit beschliessen wir unseren Ausflug in die Quantenmechanik. Die Abzählbarkeit der Mikrozustände makroskopischer Systeme werden wir von nun an als gegeben betrachten.

12.3 Was ist Entropie?

Lernziele:

- Sie kennen das Konzept der Entropie und wissen, wie die Entropie mit der Zahl der Systemzustände zusammen hängt.
- Sie haben eine Vorstellung von den Begriffen ‘Entropie’ und ‘chemisches Potential’.
- Sie kennen die Bedingungen für das Gleichgewicht zwischen Systemen, die diffundierende Teilchen austauschen.
- Sie haben eine erste Vorstellung vom 2. Hauptsatz der Thermodynamik und können damit qualitativ argumentieren.

12.3.1 Entropie in der Mathematik und in der Informationstheorie

Mathematische Entropiedefinition. Der Begriff der Entropie taucht in der mathematischen Theorie der Wahrscheinlichkeiten und der Information auf.

Entropie der Informationstheorie

Einer beliebigen Wahrscheinlichkeitsverteilung $\text{prob}(\mu)$ wird ein Zahlenwert

$$S = - \sum_{\mu} \text{prob}(\mu) \log_2 \text{prob}(\mu) \quad (12.2)$$

zugeordnet, den man *Shannon-Entropie* oder auch *Informationsentropie* nennt. In diesem Zusammenhang wird Entropie in ‘Bit’ gemessen.

Sie alle kennen das Bit als Einheit für die Grössenangabe von Speichermedien bei Computern oder Notepads. Genau gesagt ist die Entropie ein Mass für unsere Unsicherheit über den Zustand μ eines Systems.

Beispiel: Molekül mit zwei Konformationen

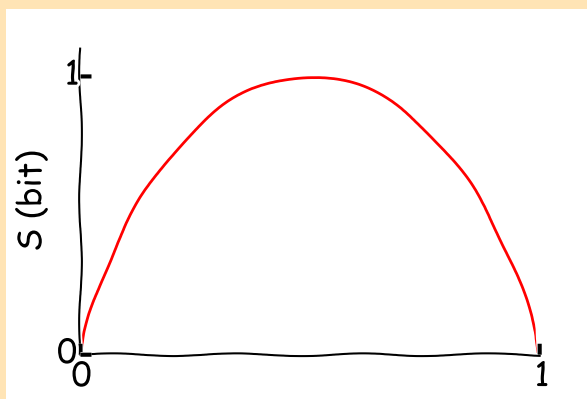
Es gibt Moleküle, die in verschiedenen Konformationen auftreten. Das bedeutet, dass sich bei denselben Bindungsverhältnissen die Atome des Moleküls räumlich unterschiedlich anordnen können. Betrachten wir ein Molekül mit zwei möglichen Konformationen, die durch eine einfache Wahrscheinlichkeitsverteilung beschrieben werden:

Konformation	Wahrscheinlichkeit
A	p
B	$1 - p$

Das ist eine einfache binäre Wahrscheinlichkeitsverteilung, d.h. eine Verteilung für zwei mögliche Zustände. Die Entropie dieser Verteilung ist gemäss der Definition der Entropie

$$S = -p \log_2 p - (1 - p) \log_2 (1 - p).$$

Die möglichen Werte von p liegen zwischen Null und Eins. Wir stellen diese Entropie als Funktion von p graphisch dar:



Liegt p nahe bei Null oder Eins, dann sind wir uns fast sicher, welche Konformation ein bestimmtes Molekül hat. Die Unsicherheit über die Konformation und damit die Entropie S

ist daher nahe bei Null. Ist p hingegen $1/2$, dann wissen wir praktisch nicht, welche der beiden Konformationen ein bestimmtes Molekül hat. Weil es zwei mögliche Konformationen gibt, ist unsere Unsicherheit 1 bit.

Information. Interessant ist der Zusammenhang mit dem Begriff der *Information*. Nehmen wir an, ein Molekül unbekannter Konformation wird uns vorgelegt. Daher halten wir jede der beiden Konformationen für gleich wahrscheinlich, und $p = 1/2$. Unsere Unsicherheit über den Zustand ist daher $S_0 = 1$ bit. Nun messen wir die Konformation des Moleküls und erhalten A. Nach der Messung ist daher $p = 1$. Unsere Unsicherheit über den Zustand ist jetzt $S_1 = 0$. Der Informationsgewinn I durch die Messung ist genau der Unterschied $I = S_0 - S_1 = 1$ bit. Wollen wir das Ergebnis in einem Computer speichern, brauchen wir entsprechend 1 bit Speicherplatz.

Beispiel: DNS als Informationsspeicher

Lebewesen und bestimmte Viren speichern ihre Erbinformation in DNS (Desoxyribonukleinsäure) -Molekülen mit der bekannten Doppelhelixstruktur. Das DNS-Molekül ist eine Kette von sogenannten Nukleotid-Bausteinen von denen es vier verschiedene Typen gibt. Jeder dieser Typen enthält eine der vier spezifischen organische Basen Adenin (A), Thymin (T), Guanin (G) und Cytosin (C). Heutzutage können derartige Kettenmoleküle synthetisch hergestellt werden, bei denen die Abfolge der Nukleotid-Bausteine vorgegeben wird.^a Nehmen wir an, wir könnten ein solches Kettenmolekül herstellen, das 100 Nukleotid-Bausteine in beliebiger Reihenfolge aneinanderreihet. Wieviel Bit Information könnten wir darin speichern?

Wir fassen jede mögliche Abfolge der $N = 100$ Nukleotide als einen Mikrozustand μ des Kettenmoleküls auf. Die Multiplizität $\Omega(N)$, also die Zahl der möglichen Mikrozustände bei N Nukleotiden ist

$$\Omega(N) = 4^N,$$

weil wir für jeden Platz in der Kette eine der vier Basen A, T, G oder C zur Auswahl haben. Für $N = 100$ ist

$$\begin{aligned}\Omega(100) &= \\ &1606938044258990275541962092341162602522202993782792835301376 \\ &= 1.6 \times 10^{60}.\end{aligned}$$

Wir könnten diese ungeheure Zahl von verschiedenen Botschaften in ein solches Kettenmolekül codieren.

Nehmen wir an, jemand schickt uns ein solches Kettenmolekül, das eine Botschaft enthält, die in einer der $\Omega(N)$ möglichen Sequenzen codiert ist. Bevor wir das Molekül sequenzieren und die Reihenfolge der Nukleotide feststellen, ist für uns jede Sequenz gleich wahrscheinlich und die Wahrscheinlichkeit ist

$$\text{prob}(\mu) = \frac{1}{\Omega(N)}.$$

Unsere Unsicherheit über die codierte Botschaft in Bit ist durch die Entropie

$$S = - \sum_{\mu} \text{prob}(\mu) \log_2 \text{prob}(\mu) = - \sum_{\mu} \frac{1}{\Omega(N)} \log_2 \frac{1}{\Omega(N)}$$

gegeben. Dieser Ausdruck vereinfacht sich dramatisch, weil alle Terme der Summe gleich gross sind. Da es $\Omega(N)$ solche Terme gibt, haben wir

$$S = -\Omega(N) \frac{1}{\Omega(N)} \log_2 \frac{1}{\Omega(N)} = \log_2 \Omega(N).$$

Setzen wir noch den Ausdruck für $\Omega(N)$ ein, so ergibt sich

$$S = \log_2(4^N) = \log_2(2^{2N}) = 2N.$$

Bei einer Sequenz von $N = 100$ Nukleotiden haben wir daher eine Entropie von 200 Bit, sprich, eine Unsicherheit über die gesendete Botschaft von 200 Bit.

Tatsächlich ist das genau der Speicherplatz den wir benötigen, um das Ergebnis des Sequenzierens zu speichern. Da wir bei jedem Nukleotid 4 mögliche Ergebnisse haben, brauchen wir 2 Bit (ein Bitpaar) Speicherplatz, denn jedes physikalische Bit im Computerspeicher kann die Werte Null oder Eins haben. Wir speichern also zum Beispiel

Nukleotid	Bitpaar
A	00
T	01
G	10
C	11

Für eine Sequenz von $N = 100$ Nukleotiden benötigen wir daher 200 Bit Speicherplatz im Computer.

^aAndy Extance, *How Nature could store all the world's data*, Nature **537**, 22 (2016); Nick Goldman *et al.*, *Towards practical, high-capacity, low-maintenance information storage in synthesized DNA*, Nature **494**, 77 (2013); George M. Church *et al.*, *Next-Generation Digital Information Storage in DNA*, Science **337**, 1628 (2012).

12.3.2 Entropie in der Physik

Die Entropie in der Physik entspricht dem Wesen nach der Entropie in der Mathematik und der Informationstheorie. Um die Verbindung herzustellen, müssen wir zunächst die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines Mikrozustandes einführen, der zu einem wohldefinierten Makrozustand gehört.

Wahrscheinlichkeit für einen mikroskopischen Zustand. Es uns unmöglich für eine sehr grosse Zahl von Teilchen in einem System die Bewegungsgleichungen zu lösen. Das Problem sprengt die Rechenkapazitäten der grössten Supercomputer. Daher ordnet die statistische Mechanik jedem möglichen Mikrozustand μ eine Wahrscheinlichkeit zu. Wir nennen diese Wahrscheinlichkeit $\text{prob}(\mu)$. Aus dem Gymnasium kennen Sie die *Laplace-Formel*, nach der Wahrscheinlichkeiten bestimmt werden:

Laplace-Formel

$$\text{prob}(A) = \frac{\text{Anzahl der Ergebnisse, bei denen das Ereignis A eintritt}}{\text{Anzahl aller möglichen Ergebnisse}}. \quad (12.3)$$

Ein Grundprinzip der statistischen Mechanik benutzt diese Formel von Laplace:

Grundprinzip der statistischen Mechanik

Ist ein thermodynamisches System mit N -Teilchen, der Energie E und dem festen Volumen V im (inneren) thermodynamischen Gleichgewicht, so sind alle möglichen mikroskopischen Zustände μ des Systems gleich wahrscheinlich. Sie haben nach Laplace die Wahrscheinlichkeit

$$\text{prob}(\mu) = \frac{1}{\Omega(E, V, N)}. \quad (12.4)$$

Dieses Prinzip können wir mit der Laplace-Formel (12.3) verstehen. Die Eins im Zähler ist der eine Zustand μ von Interesse, der Nenner ist die Multiplizität, also die Zahl der Zustände, die das System unter den gegebenen Bedingungen E , V und N überhaupt einnehmen könnte.

Das Prinzip ist hier ähnlich wie beim Würfeln. Haben wir einen (fairen) Würfel mit 6 Seitenflächen und wissen nicht, welches Ergebnis wir beim Werfen erhalten werden, dann ordnen wir jeder möglichen Augenzahl die Wahrscheinlichkeit $1/6$ zu.

In Analogie: Haben wir ein thermodynamisches System mit $\Omega(E, V, N)$ möglichen Mikrozuständen und wissen nicht, welches Ergebnis wir bei der Bestimmung des mikroskopischen Systemzustandes erhalten werden, dann ordnen wir jedem möglichen mikroskopischen Zustand die Wahrscheinlichkeit $1/\Omega(E, V, N)$ zu. Die Wahrscheinlichkeit beschreibt dabei unsere *Unsicherheit* über den mikroskopischen Systemzustand quantitativ, wenn wir den Makrozustand (E, V, N) kennen.

Physikalische Entropie. Der physikalische Begriff der Entropie ist mit dem Begriff der Shannon-Entropie eng verwandt. Historisch betrachtet wurde die Entropie in der Physik jedoch nicht aus statistischen oder informationstheoretischen Betrachtungen eingeführt, sondern spielte bei Messungen der Wärmeenergie eine Rolle. Daher ist in der Physik die Entropie mit einer anderen Einheit behaftet als in der Informationstheorie. Das ändert aber nichts an ihrer grundsätzlichen Bedeutung und Deutung als Maß für die Unsicherheit über einen Zustand.

Physikalische Entropie

Wir ordnen dem System mit dem Makrozustand M eine Entropie S gemäss

$$S(M) := -k_B \sum_{\mu \in M} \text{prob}(\mu) \ln \text{prob}(\mu) \quad (12.5)$$

zu. Dabei steht μ für die Mikrozustände des Makrozustandes M . Der Vorfaktor ist die *Boltzmann-Konstante*

$$k_B = 1.380 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}.$$

Die Entropie ist ein Mass für unsere Unsicherheit über den mikroskopischen Systemzustand, wenn wir nur die makroskopischen Grössen M kennen. Je grösser die Zahl der möglichen Mikrozustände des Systems zum gegebenen M ist, desto grösser ist die Entropie und unsere Unsicherheit über den mikroskopischen Systemzustand.

Die Einheit ‘K’ steht für ‘Kelvin’, die elementare SI-Einheit für die Temperatur.

Die Ähnlichkeit dieser Entropiedefinition mit der Shannon-Entropie (12.2) ist evident. Der Logarithmus zur Basis zwei ist durch den Logarithmus zur Basis e ersetzt. Zudem wurde die Boltzmann-Konstante k_B als Vorfaktor hinzugefügt, sodass die physikalische Entropie nicht die Einheit ‘Bit’, sondern die Einheit J/K hat. Wir haben bewusst darauf verzichtet, von unseren bisherigen Makrozuständen (E, V, N) explizit Gebrauch zu machen. Die Entropiedefinition ist allgemein und auch für Makrozustände zutreffend, die durch andere makroskopische Variablen definiert sind.

Setzen wir in diese allgemeine Definition der physikalischen Entropie die konstante Wahrscheinlichkeit (12.4) für einen Systemzustand ein, dann ergibt sich

Entropie des Makrozustandes (E, V, N)

$$S(E, V, N) = k_B \ln \Omega(E, V, N). \quad (12.6)$$

In Worten:

‘Die Entropie des Makrozustands (E, V, N) ist ein logarithmisches Mass für die Multiplizität dieses Makrozustands.’

Das ist ein sehr einfaches Ergebnis: je grösser die Multiplizität des Makrozustandes (E, V, N) , desto grösser ist die Entropie.

Wir sehen, dass die Entropie eine statistische Grösse ist, die zu einem Makrozustand gehört. Wir führen sie in die Beschreibung ein, weil wir nicht in der Lage sind, die zeitliche Veränderung des mikroskopischen Systemzustandes genau zu berechnen.

Beispiel: System von schwingenden Molekülen

Nehmen wir wieder das System von schwingenden ortsfesten Molekülen als Musterbeispiel. Die makroskopischen Parameter des Systems sind die Energie $E = hf(K + 1/2)$ und die Zahl N der Moleküle. Mit der Multiplizität (12.1) ergibt sich die Entropie

$$S(K, N) = k_B \ln \frac{(K + N - 1)!}{K!(N - 1)!}.$$

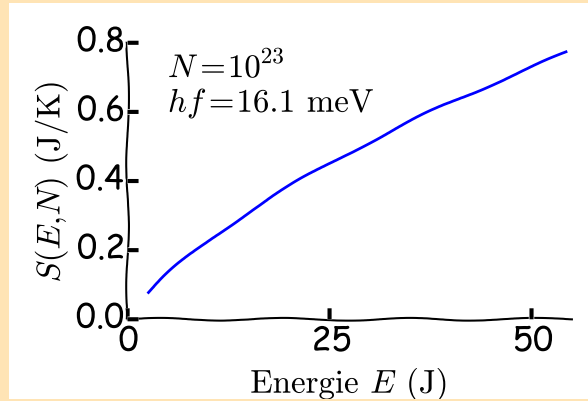
Normalerweise interessiert uns die Entropie für eine sehr grosse Anzahl von Molekülen (sagen wir, 1 mol) und eine entsprechend grosse Energie. In diese Fällen ist es zweckmässig einen Näherungsausdruck für die Entropie zu entwickeln, bei der nicht mehr die Fakultäten von sehr grossen Zahlen auftreten. Dafür verwendet man häufig die *Stirling-Näherung*

$$\ln n! \approx n \ln n - n \quad \text{für sehr grosse ganzzahlige } n.$$

Damit finden wir für die Entropie von oben

$$\begin{aligned} \frac{S(K, N)}{k_B} &= \ln(K + N - 1)! - \ln K! - \ln(N - 1)! \\ &\approx (K + N - 1) \ln(K + N - 1) - (K + N - 1) \\ &\quad - K \ln K + K - (N - 1) \ln(N - 1) + (N - 1) \\ &\approx \ln \frac{(K + N - 1)^{K+N-1}}{K^K (N - 1)^{N-1}} \end{aligned}$$

In der Abbildung zeigen wir die Entropie $S(E, N)$, bei der die Zahl K der Energiequanten in einen Wert für die Energie umgewandelt wurde. Die diskreten Energiewerte, die sich dabei ergeben liegen so dicht, dass man eine kontinuierliche Linie sieht.



Beispiel: Verteilung von Teilchen im Kasten

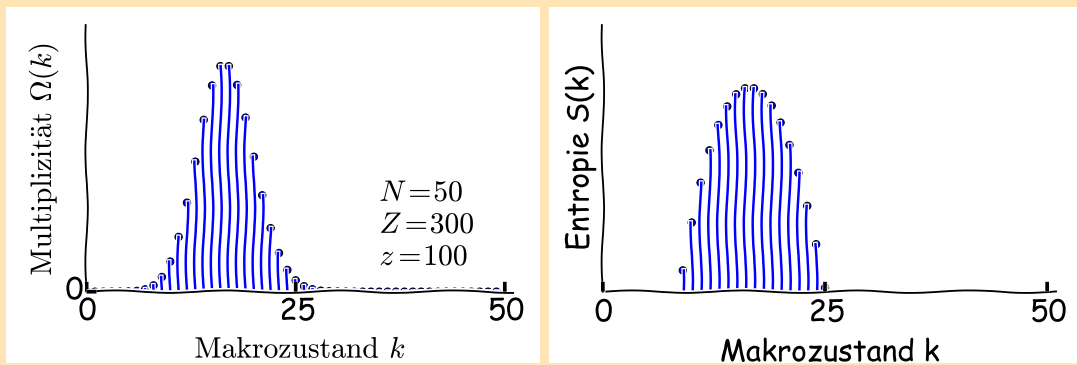
In einem früheren Beispiel hatten wir das Gesamtvolumen V eines Behälters mit N Teilchen in zwei (ungleich grosse) Kompartimente aufgeteilt und nach der Multiplizität der Makrozustände mit k Teilchen im linken Kompartiment gefragt. Das Ergebnis war

$$\Omega(k) = Z^N \binom{N}{k} \left(\frac{z}{Z}\right)^k \left(1 - \frac{z}{Z}\right)^{N-k}.$$

Die Entropie des Makrozustandes k ist daher

$$S(k) = k_B \ln \left[Z^N \binom{N}{k} \left(\frac{z}{Z}\right)^k \left(1 - \frac{z}{Z}\right)^{N-k} \right].$$

Wir stellen die Multiplizität und die Entropie einander gegenüber.



Der Makrozustand, der die meisten mikroskopischen Realisierungen hat (der k -Wert, bei dem $\Omega(k)$ maximal ist) hat auch die maximale Entropie. Das ist der Makrozustand, bei dem die Teilchendichten in beiden Kompartimenten gleich gross sind. Makrozustände mit unterschiedlichen Dichten in den beiden Kompartimenten haben geringere Multiplizitäten und daher auch geringere Entropien. Es drängt sich die Vermutung auf, dass man das thermodynamische Gleichgewicht als den Zustand maximaler Entropie definieren kann. Wir wissen aber auch aus der Erfahrung, dass sich ein System, das sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet (unterschiedliche Dichten in beiden Kompartimenten) dem Gleichgewicht durch Ausgleich der Dichten annähern wird. Dabei steigt die Entropie immer an. Diese Aussage ist eine Vorausschau auf den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik.

12.3.3 Additivität der Entropie

Haben wir zwei Flaschen mit je 1ℓ Wasser und geben das Wasser aus beiden Flaschen in einen Topf, so wissen wir sofort, dass der Topf jetzt 2ℓ Wasser enthält. Die Regel, die wir dabei implizit verwenden (und die wir durch Erfahrung verinnerlicht haben), ist, dass sich die Volumina von zwei Systemen addieren, wenn wir sie zusammen geben. Schreiben wir das als Formel, so heisst es

$$V = V_1 + V_2.$$

Ebenso verhält es sich mit der Stoffmenge, oder der Teilchenzahl. Geben wir 1 mol Wasser mit einem weiteren Mol Wasser zusammen, so haben wir am Ende zwei Mol Wasser. Mathematisch gilt also

$$N = N_1 + N_2.$$

Eine weitere Grösse, die sich ebenso verhält ist die Energie. Wir wissen das aus der Mechanik. Geben wir zwei Teilchen mit den Energien E_1 und E_2 zusammen, so ist die Gesamtenergie

$$E = E_1 + E_2.$$

Das gilt natürlich auch für makroskopische Systeme. Die Energie, die in zwei Liter Wasser bei Raumtemperatur steckt ist doppelt so gross, wie die Energie in einem Liter Wasser.

Ein Gegenbeispiel ist die Dichte. Haben wir zwei Eimer mit Wasser derselben Dichte und schütten sie zusammen, dann wird das resultierende Wasser nicht die doppelte Dichte haben, sondern immernoch dieselbe.

Wie verhält es sich nun mit der Entropie? Bleiben wir beim Beispiel von Wasser. Ist die Entropie S_2 von zwei Litern Wasser bei Raumtemperatur doppelt so gross wie die Entropie S_1 von einem Liter Wasser?

Um diese Frage zu beantworten, erinnern wir uns an die Entropie des Makrozustandes (E, V, N) in Gl. (12.6). Wir kennen die Entropie, wenn wir die Multiplizität des Makrozustandes kennen. Veranschaulichen wir uns das am Würfel. Sagen wir, die Lage eines Würfels hat eine Multiplizität von Sechs, denn es gibt sechs verschiedene Seitenflächen, die oben liegen können. Nehmen wir zwei Würfel, dann ist die Multiplizität $6 \times 6 = 36$. Die Multiplizitäten der beiden Würfel multiplizieren sich also. Genau so verhält es sich mit Wasser. Hat ein Liter Wasser eine Multiplizität, also eine Zahl von mikroskopischen Zuständen von Ω , dann haben zwei Liter Wasser die Multiplizität $\Omega \times \Omega = \Omega^2$, denn jeder Mikrozustand des ersten Liters kann mit jedem Mikrozustand des zweiten kombiniert werden.² Damit ist klar, wie sich die Entropie verhält: die Gesamtentropie von zwei Litern Wasser ist

$$S_2 = k_B \ln \Omega^2 = 2k_B \ln \Omega = k_B \ln \Omega + k_B \ln \Omega = S_1 + S_1.$$

Dasselbe Argument funktioniert natürlich auch, wenn die Multiplizitäten der beiden Systeme, die wir kombinieren, nicht gleich sind. Dann wäre

$$S = k_B \ln(\Omega_1 \Omega_2) = k_B \ln \Omega_1 + k_B \ln \Omega_2 = S_1 + S_2.$$

Dank der mathematischen Eigenschaften des Logarithmus ist die Entropie eine additive Stoffgrösse, wie auch die Energie E , das Volumen V und die Teilchenzahl N . Wir halten also fest:

Additivität der Entropie

$$S(E_1 + E_2, V_1 + V_2, N_1 + N_2) = S_1(E_1, V_1, N_1) + S_2(E_2, V_2, N_2).$$

In Worten:

‘Kombinieren wir zwei Systeme mit den Makrozuständen (E_1, V_1, N_1) und (E_2, V_2, N_2) so, dass sich dabei die Zahlen ihrer jeweiligen Mikrozustände nicht ändern, dann addieren sich die Entropien der beiden Systeme zur Gesamtentropie.’

²Dabei gehen wir natürlich davon aus, dass sich die Mikrozustände nicht ändern, wenn wir die Systeme kombinieren. Das ist bei Wasser der Fall, nicht jedoch bei zwei chemischen Reaktanden, die miteinander reagieren.

Die Additivität der Entropie gilt nicht nur auf der Grundlage von Gl. (12.6), sondern auch auf der Grundlage der allgemeineren Definition (12.5). Haben wir im System \mathcal{S} die Wahrscheinlichkeit $\text{prob}(\mu)$ für einen Mikrozustand μ und im System \mathcal{S}' die Wahrscheinlichkeit $\text{prob}(\mu')$, dann gilt für das kombinierte System

$$\text{prob}(\mu, \mu') = \text{prob}(\mu)\text{prob}(\mu'),$$

falls die Zustände der beiden Systeme *unkorreliert* bleiben. Damit ist die Gesamtentropie

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum_{\mu, \mu'} \text{prob}(\mu)\text{prob}(\mu') \ln[\text{prob}(\mu)\text{prob}(\mu')] \\ &= -k_B \sum_{\mu, \mu'} \text{prob}(\mu)\text{prob}(\mu') \{ \ln[\text{prob}(\mu)] + \ln[\text{prob}(\mu')] \} \\ &= -k_B \left\{ \sum_{\mu, \mu'} \text{prob}(\mu)\text{prob}(\mu') \ln[\text{prob}(\mu)] + \sum_{\mu, \mu'} \text{prob}(\mu)\text{prob}(\mu') \ln[\text{prob}(\mu')] \right\} \\ &= -k_B \left\{ \sum_{\mu} \text{prob}(\mu) \ln[\text{prob}(\mu)] + \sum_{\mu'} \text{prob}(\mu') \ln[\text{prob}(\mu')] \right\} \\ &= S_1 + S_2. \end{aligned}$$

Dabei haben wir verwendet, dass die Summe von $\text{prob}(\mu)$ über alle Zustände μ Eins ergibt.

12.4 Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik

Lernziele:

- Sie kennen den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik.
- Sie kennen das Konzept des Thermodynamischen Gleichgewichts.
- Sie können für einfache gekoppelte Systeme den makroskopischen Gleichgewichtszustand bestimmen.
- Sie kennen die Konzepte des Energie-, Teilchen- und Volumenaustauschs zwischen gekoppelten Systemen.

Beim Beispiel der Verteilung von Teilchen in einem Kasten haben wir bereits vermutet, dass spontane Prozesse in der Natur immer zu einer Erhöhung der Entropie führen. Genau das drückt der zweite Hauptsatz der Thermodynamik aus:

Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

$$\Delta S \geq 0.$$

In Worten:

‘In einem beliebigen Prozess, in dem ein isoliertes System von einem Makrozustand in einen anderen übergeht, nimmt die Entropie zu.’

Ein System gilt dabei als isoliert, wenn es mit der Umgebung keine Energie austauschen kann.

Dieses fundamentale Naturgesetz trägt der Irreversibilität (zeitlichen Unumkehrbarkeit) natürlicher Prozesse Rechnung und definiert auf diese Weise auch eine Asymmetrie zwischen Vergangenheit und Zukunft. Mit der Zeit wird ein abgeschlossenes System immer unstrukturierter und unorganisierter. Die Endstufe physikalischer Prozesse, die den Makrozustand ändern, ist der Zustand maximaler Entropie. Dieser Zustand wird als thermodynamischer Gleichgewichtszustand definiert.

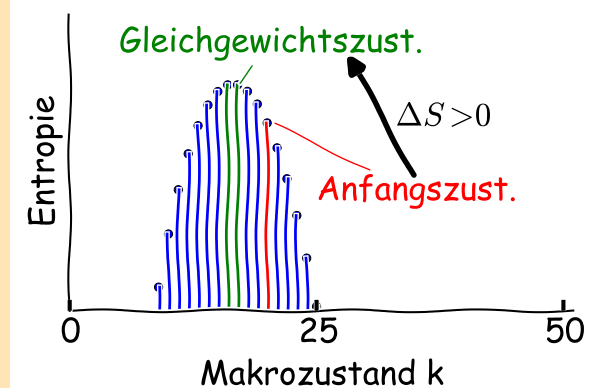
Thermodynamisches Gleichgewicht

Ein isoliertes System ist in einem thermodynamischen Gleichgewichtszustand, wenn seine Entropie den maximal möglichen Wert annimmt, den ein Makrozustand haben kann.

Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik ist deshalb ausserordentlich wichtig für die Biologie, weil er beinhaltet, dass lebende Organismen keine isolierten Systeme sein können. Lebende Organismen müssen mit der Umgebung beständig Energie austauschen, um ihren Zustand, der weit vom thermodynamischen Gleichgewicht entfernt ist, zu erhalten. Lebende Organismen nehmen Nahrung, Wasser und Sauerstoff auf, um ihren Stoffwechsel in Gang zu halten. Pflanzen nutzen die Energie des Sonnenlichts. Der Einsatz von Energie und Information bekämpft das Anwachsen der Entropie. Fallen die lebenserhaltenden Energiequellen weg, stirbt der Organismus ab und nimmt, in der Sprache der statistischen Physik, schlussendlich einen Gleichgewichtszustand mit seiner Umgebung ein.

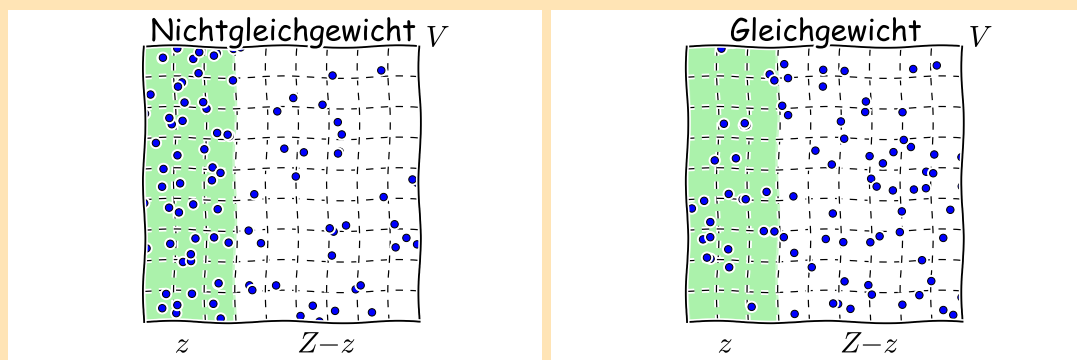
Beispiel: Verteilung von Teilchen im Kasten.

Betrachten wir als einfachstes Beispiel die Verteilung von Teilchen im Kasten mit zwei Kompartimenten. Die Entropie ist in der nachfolgenden Abbildung dargestellt.



Thermodynamisches Gleichgewicht. Der Gleichgewichtszustand ist grün markiert. Er ist der Zustand maximaler Entropie, was dem Zustand maximaler Multiplizität entspricht. Die Teilchen sind mit gleichmässiger Dichte auf die beiden Kompartemente verteilt.

Irreversibler Prozess. Präparieren wir das System in einem Makrozustand k , bei dem mehr Teilchen als im Gleichgewicht im linken Kompartement sind (rot markierter Zustand), dann liegt ein Dichteungleichgewicht vor. Durch Diffusion werden sich mit der Zeit die Dichten räumlich ausgleichen und das System wird sich dem Gleichgewichtszustand annähern. Dabei steigt die Entropie an. Unten ist links ein Anfangszustand abgebildet, bei dem überproportional viele Teilchen im linken Kompartement sind. Rechts ist der Gleichgewichtszustand zu sehen, bei dem sich die Teilchen gleichmässig auf beide Kompartemente verteilen.



Beispiel: Semipermeable Membran.

Eine interessante biologisch relevante Situation tritt auf, wenn in einem Behälter zwei Kompartemente durch eine sogenannte semipermeable Membran getrennt sind. Diese Membran lässt zum Beispiel Wassermoleküle ungehindert passieren, verhindert jedoch den Austausch von Chlor- und Natriumionen. Wir wählen die beiden Kompartemente gleich gross (Volumen V) und geben in beide Kompartemente zu Beginn dieselbe (sehr grosse) Gesamtzahl $2N$ von Teilchen. Allerdings sorgen wir dafür, dass im linken Kompartement N Wassermoleküle sind, während sich im rechten $N - 2n$ Wassermoleküle und $2n$ Ionen befinden. Ist dieser Zustand der Gleichgewichtszustand des Systems, und falls das nicht der Fall ist, wie wird der Gleichgewichtszustand erreicht?

Zunächst schreiben wir die Zahl der Teilchen in den beiden Kompartementen an:

Spezies	Anzahl links	Anzahl rechts	insgesamt
H ₂ O	N	$N - 2n$	$2N - 2n$
Na ⁺	0	n	n
Cl ⁻	0	n	n
alle	N	N	$2N$

Da die Ionen die Membran nicht durchdringen können, kann sich ihre Zahl im rechten, bzw. linken Kompartement nicht ändern. Hingegen könnten Wassermoleküle zwischen den Kompartementen ausgetauscht werden. Wir definieren daher den Makrozustand durch die Zahl k der Wassermoleküle im linken Kompartement. Zu Beginn ist $k = N$. Generell ist die Multiplizität des Makrozustandes k durch

$$\Omega(k) = \binom{2N - 2n}{k}$$

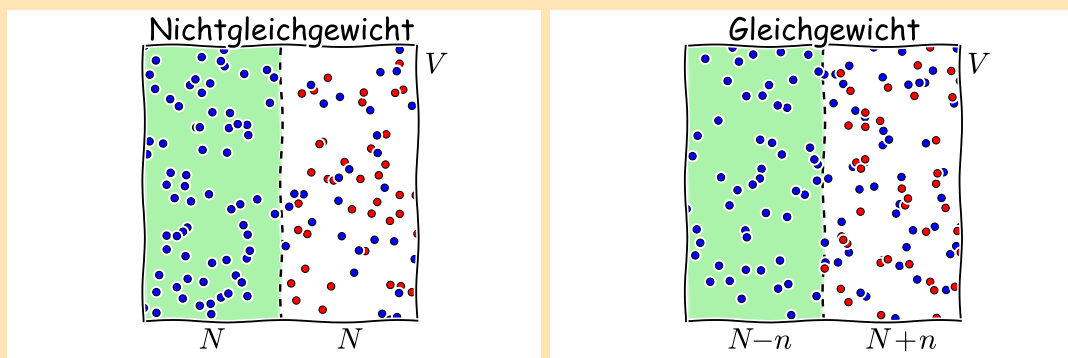
gegeben. Die Entropie eines Makrozustandes des Systems ist daher

$$S(k) = k_B \ln \Omega(k).$$

Wir sehen, dass die Anwesenheit der Ionen auf der rechten Seite keine Auswirkungen auf die Multiplizität des Makrozustandes hat. Das Maximum der Multiplizität und damit auch der Entropie wird dort sein, wo gleich viele Wassermoleküle in beiden Kompartementen sind. Damit befinden sich im thermodynamischen Gleichgewicht $N - n$ Wassermoleküle in beiden Kompartementen. Der Gleichgewichtszustand sieht damit so aus:

Spezies	Anzahl links	Anzahl rechts	insgesamt
H ₂ O	$N - n$	$N - n$	$2N - 2n$
Na ⁺	0	n	n
Cl ⁻	0	n	n
alle	$N - n$	$N + n$	$2N$

Wir kommen also zur interessanten Feststellung, dass im Gleichgewicht insgesamt *mehr* Teilchen im rechten als im linken Kompartement sind. Die Konzentration (bzw. Teilchenzahl) von Wasser gleicht sich also aus, obwohl damit ein Ungleichgewicht der Teilchenzahl entsteht. Dieser Vorgang ähnelt dem Prozess der *Osmose* in biologischen Systemen, allerdings ist es für eine rigorose Erklärung der Osmose wichtig, die Wechselwirkung der Wassermoleküle untereinander, sowie der Wassermoleküle und der Ionen zu berücksichtigen.



Beispiel: Energieaustausch zwischen schwingenden Molekülen

Wir betrachten eine Kette von $2N$ ortsfesten identischen schwingenden Molekülen. Die Gesamtenergie des Systems ist $2Khf$, wobei hf die quantisierte Schwingungsenergie und K eine ganze Zahl ist. Die eine Hälfte dieser Moleküle trägt zu Beginn die Gesamtenergie $k hf$, wobei k ebenfalls eine ganze Zahl ist. Durch eine sehr kleine Wechselwirkung zwischen den Molekülen können sie miteinander Energie austauschen. Bei welchem Wert von k liegt ein Gleichgewichtszustand vor?

In diesem Beispiel ist definiert k den Makrozustand. Von einem früheren Beispiel wissen wir, dass die k Energiequanten auf N Moleküle auf

$$\binom{N-1+k}{k}$$

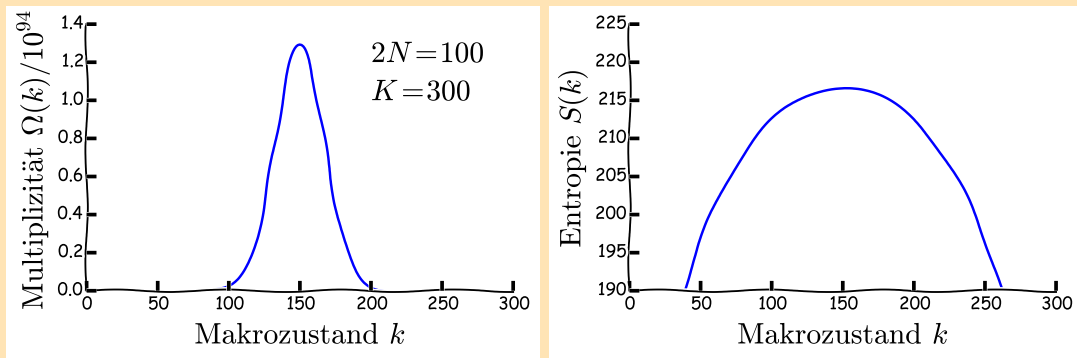
verschiedene Arten verteilt werden können. In Analogie können die verbleibenden $K-k$ Energiequanten auf

$$\binom{N-1+K-k}{K-k}$$

verschiedene Arten auf die verbleibenden N Moleküle verteilt werden. Die Multiplizität eines Makrozustandes k ist daher

$$\Omega(k) = \binom{N-1+k}{k} \binom{N-1+K-k}{K-k}$$

Um die funktionale Abhängigkeit dieser Verteilung zu sehen, stellen wir sie graphisch dar.



Ähnlich wie bei den zuvor betrachteten Systemen mit Teilchenaustausch sehen wir, dass im Gleichgewicht die Energie auf die beiden Untersysteme mit jeweils N Molekülen hälftig verteilt ist. Ist zu Beginn $k > K$, so wird der Energieaustausch zwischen den Molekülen dafür sorgen, dass die Energie schliesslich gleichmässig verteilt ist und der Zustand $k = K$ angenommen wird. Dies ist ein erstes Beispiel, bei dem Wärme ausgetauscht wird! Der detaillierte physikalische Mechanismus, wie das passiert, hängt natürlich von der Wechselwirkung der Moleküle ab. Für die Feststellung des Gleichgewichtszustands und der Richtung, in der ein spontaner Prozess abläuft, war dieser Mechanismus jedoch irrelevant. Die Argumente sind rein statistisch.

Beispiel: Ausgleich des Volumens in einem Kasten mit verschiebbarer Trennwand.

Wir betrachten wieder einen Kasten, der in zwei Kompartimente unterteilt ist. Die Zahl der Moleküle im linken Kompartiment sei k , im rechten $N - k$. Die Kompartimente sind durch eine verschiebbare Wand getrennt. Zu Beginn sind die Kompartimente gleich gross. Wohin verschiebt sich die Wand, wenn das thermodynamische Gleichgewicht erreicht wird?

In einem früheren Beispiel hatten wir die Kompartimente in gleich grosse Zellen eingeteilt, wobei z die Zahl der Zellen im linken Kompartiment und Z die Gesamtzahl der Kompartimente in beiden Zellen war. Die Multiplizität ist dann

$$\Omega(z) = Z^N \binom{N}{k} \left(\frac{z}{Z}\right)^k \left(1 - \frac{z}{Z}\right)^{N-k}.$$

Im Unterschied zum früheren Beispiel sind hier nun die Teilchenzahlen k und $N - k$ in den beiden Kompartimenten fest. Die Verschiebung der Trennwand bewirkt jedoch eine Änderung in der Zahl der Zellen z im linken Kompartiment. Wir charakterisieren einen Makrozustand daher durch die Zahl z . Die Entropie des Makrozustandes z ist damit

$$S(z) = k_B \ln \left[Z^N \binom{N}{k} \left(\frac{z}{Z}\right)^k \left(1 - \frac{z}{Z}\right)^{N-k} \right].$$

Wegen der Eigenschaften des Logarithmus zerfällt die Entropie in eine Summe von drei Termen

$$S(z) = k_B \left\{ \ln \left[Z^N \binom{N}{k} \right] + k \ln \left(\frac{z}{Z} \right) + (N - k) \ln \left(1 - \frac{z}{Z} \right) \right\}.$$

Wir finden den Gleichgewichtszustand, indem wir die erste Ableitung der Entropie Null setzen:

$$\frac{dS(z)}{dz} = k \frac{1}{z} - (N - k) \frac{1}{Z - z} = 0.$$

Das ergibt

$$\frac{z}{Z - z} = \frac{k}{N - k} \Rightarrow \frac{N}{Z} = \frac{k}{z}.$$

Wir sehen, dass sich das Volumen des linken Kompartiments im Gleichgewicht so einstellt, dass jedem Molekül im Mittel gleich viel Platz zur Verfügung steht.

Wir werden im nächsten Kapitel sehen, dass ein Verständnis des mikroskopischen Mechanismus, der die Wand verschiebt sehr erhellend ist. Dabei werden wir auch verstehen, dass dieses Beispiel nicht ganz realitätsnah ist, weil es die Bewegung der Moleküle vernachlässigt.

An den vorangegangenen Beispielen haben wir gesehen, dass der zweite Hauptsatz der Thermodynamik besonders auf Fälle von gekoppelten Systemen angewendet werden kann, zwischen denen eine additive Stoffgrösse ausgetauscht wird. Das könnte ein Energieaustausch, ein Teilchen-austausch, oder ein Austausch von Volumen sein.

Kopplung zwischen thermodynamischen Systemen

- Kann zwischen zwei Systemen Energie ausgetauscht werden, dann nennt man sie *thermisch* gekoppelt.
- Systeme, die Volumen austauschen können nennt man *mechanisch* gekoppelt.
- Können Systeme Teilchen austauschen, dann nennt man sie *chemisch* gekoppelt.

Kapitel 13

Temperatur und Wärmeenergie

In diesem Kapitel versuchen wir eine Synthese der mikroskopisch physikalischen und der statistischen Sichtweise zu erreichen. Wir führen die Temperatur zunächst an einem Beispiel mikroskopisch physikalisch ein, um eine Intuition für die Temperatur zu vermitteln. Anschliessend finden wir aus rein statistischen Betrachtungen eine allgemein anwendbare Definition für die Temperatur, die auf der Entropie beruht.

13.1 Die kinetische Temperatur

Lernziele:

- Sie wissen, dass Stoffe, die ihre Temperatur ausgleichen, miteinander Wärmeenergie austauschen.
- Sie kennen das Konzept der kinetischen Temperatur für das ideale Gas und wissen um die beschränkte Anwendbarkeit.
- Sie können die Zustandsgleichung des idealen Gases zur Beschreibung von Zustandsänderungen anwenden.

Wir alle wissen, dass warme Objekte mit der Zeit abkühlen und schliesslich, die, wie wir es nennen, ‘Temperatur der Umgebung’ annehmen. Mit dem Ausdruck, zwei Stoffe haben ‘dieselbe Temperatur’ meinen wir nichts anderes: es ist der Zustand, den die beiden Stoffe annehmen, wenn man sie genügend lange im Kontakt miteinander sich selbst überlässt. Was passiert mikroskopisch, wenn sich die Temperaturen zweier Stoffe ausgleichen?

Bleiben wir beim Beispiel von zwei Gasen in einem Behälter mit verschiebbarer Trennwand (Abb. 13.1, links). Im mechanischen Gleichgewicht ist der Druck in beiden Abteilen des Behälters gleich gross, es gilt also

$$p_1 = p_2 \quad \Rightarrow \quad \frac{2}{3}\rho_{N,1}\langle E_{\text{kin},1} \rangle = \frac{2}{3}\rho_{N,2}\langle E_{\text{kin},2} \rangle.$$

Wir können dieses Gleichgewicht zum Beispiel erreichen, indem wir auf der einen Seite ein Gas mit sehr geringer Teilchendichte $\rho_{N,1}$ (im Vergleich zu $\rho_{N,2}$) haben, in dem die Moleküle dafür eine sehr grosse mittlere kinetische Energie $E_{\text{kin},1}$ (im Vergleich zu $E_{\text{kin},2}$) haben. Ein solcher Zustand kann aber kaum über lange Zeit aufrecht erhalten werden. Der Grund ist der Folgende: der Druck

in den beiden Kammern beschreibt nur die *mittlere* Kraft auf die Trennwand. Die Kraft wird aber aufgrund der statistischen Molekülstöße von beiden Seiten ein wenig um den Mittelwert fluktuieren (siehe Abb. 13.1, rechts), so dass die Trennwand auf der mikroskopischen Skala ein wenig hin- und her geschubst wird (denken Sie an die kleinen zeitlichen Fluktuation der Kraft, die wir bei der Diskussion des Drucks gefunden hatten). Das wiederum führt dazu, dass die Moleküle auf den

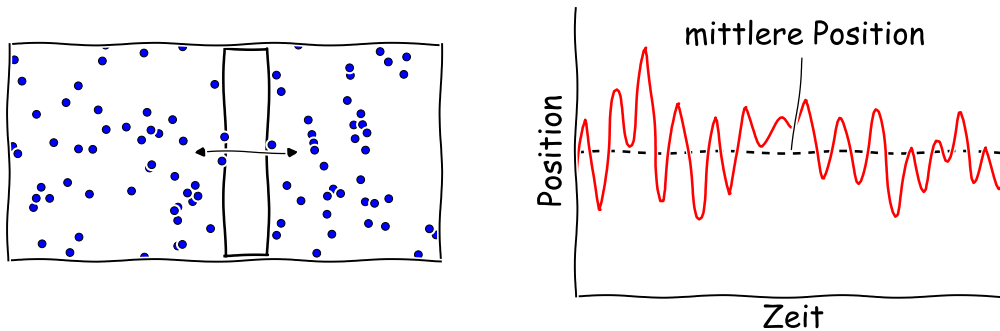


Abbildung 13.1: **Links:** Behälter mit zwei Kompartimenten, die mit einem Gas gefüllt sind. Eine bewegliche Trennwand trennt die beiden Kompartimente. Der Druck der Gase links und rechts ist derselbe. Obwohl die Position der Trennwand im zeitlichen Mittel stabil ist, bewegt sie sich durch die zufälligen Stöße der Moleküle von beiden Seiten auf der mikroskopischen Skala und überträgt so Energie vom Gas auf der einen zu dem auf der anderen Seite. **Rechts:** Position der Trennwand als Funktion der Zeit. Die Bewegung ist zufällig, die Position schwankt um den Mittelwert (gestrichelte Linie) herum.

beiden Seiten auf eine sich bewegende Trennwand treffen, so dass ihre kinetischen Energien vor und nach dem Stoß nicht gleich gross sind. Es führt zu einem Austausch von kinetischer Energie zwischen den beiden Teilen des Behälters, bis am Ende die Moleküle links und rechts der Trennwand dieselbe mittlere kinetische Energie haben.

Die mittlere kinetische Energie der Moleküle eignet sich daher, eine Temperaturskala zu definieren. Wir nennen die so definierte Temperatur T die *kinetische Temperatur*. Im Prinzip könnte man die mittlere kinetische Energie selbst als die 'kinetische Temperatur' des Gases bezeichnen. Historisch wurde jedoch ein anderer Weg beschritten:

Definition der kinetischen Temperatur

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{3}{2} k_{\text{B}} T \geq 0. \quad (13.1)$$

Dabei ist

$$k_{\text{B}} = 1.38 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

die sogenannte Boltzmann-Konstante.

In Worten:

‘Die kinetische Temperatur ist so definiert, dass sie multipliziert mit drei halbe mal der Boltzmann-Konstanten gerade die mittlere kinetische Energie der Gasteilchen ergibt.’

Die Temperatur wird in Einheiten von ‘Kelvin’ mit dem Einheitensymbol ‘K’ angegeben. Aus der Definition sieht man sofort, dass die kinetische Temperatur immer grösser oder gleich Null ist, da auch die kinetische Energie diese Eigenschaft hat. Die Temperatur $T = 0$ nennt man den *absoluten Nullpunkt*.

Im Alltag wird die Temperatur in der Einheit $^{\circ}\text{C}$ (‘Grad Celsius’) angegeben. Diese Temperaturskala wurde so gewählt, dass der Gefrierpunkt von Wasser genau bei 0°C und der Siedepunkt von Wasser genau bei 100°C ist. Die Umrechnung zwischen Celsius-Skala und Kelvin-Skala ist

$$\frac{T}{1\text{ K}} = \frac{T}{1^{\circ}\text{C}} + 273.15.$$

Der absolute Nullpunkt der Temperatur liegt daher bei $T = -273.15^{\circ}\text{C}$. Null Grad Celsius entspricht $T = 273.15\text{ K}$, der Siedepunkt von Wasser ist bei $T = 373.15\text{ K}$.

Bei Rechnungen in der Thermodynamik und der statistischen Mechanik wird immer die Kelvin-Skala verwendet.

Die normale Körpertemperatur des Menschen liegt bei $T = 310.15\text{ K}$, also bei 37°C .

Zustandsgleichung des idealen Gases. Mit Hilfe der kinetischen Temperatur können wir die sogenannte Zustandsgleichung eines idealen Gases aufstellen. Für den Druck hatten wir Gl.(11.1) gefunden, in der die mittlere kinetische Energie der Gasmoleküle vorkam. Die mittlere kinetische Energie diente uns dann in (13.1) als die Definition der (kinetischen) Temperatur. Kombinieren wir diese beiden Gleichungen, so erhalten wir die

Zustandsgleichung des idealen Gases

$$pV = Nk_{\text{B}}T. \quad (13.2)$$

Dabei ist p der Gasdruck, V das Volumen, in dem das Gas eingeschlossen ist, T die kinetische Temperatur, und N die Zahl der Teilchen im Gas.

Die Zustandsgleichung des idealen Gases stellt eine Beziehung zwischen den thermodynamischen Zustandsgrößen Druck, Volumen, Temperatur und Teilchenzahl her. Die Zustandsgleichung ist

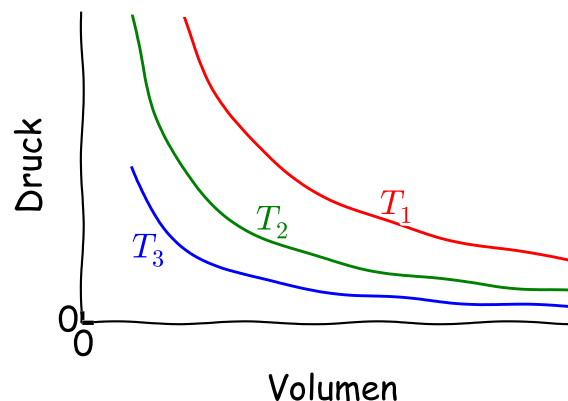


Abbildung 13.2: Volumen–Druck Diagramm des idealen Gases. Die drei Kurven geben die Beziehung zwischen Druck und Volumen bei konstanter Temperatur an. In diesem Diagramm gilt $T_1 > T_2 > T_3$.

in dem Volumen–Druck Diagramm in Abb. 13.2 graphisch veranschaulicht. Expandiert das Gas isotherm, also bei konstanter Temperatur, dann nimmt der Druck ab. Erhitzt man das Gas bei konstantem Volumen, dann nimmt der Druck zu.

Angleichen der Temperatur durch Austausch von Wärmeenergie. Die Idee des Energieaustauschs ist zentral für den Begriff der Temperatur. In unserem Beispiel wurde kinetische Energie zwischen Gasmolekülen ausgetauscht. Wir haben jedoch in der Mechanik gesehen, dass es eine Reihe von Möglichkeiten gibt, wie ein System Energie speichern kann. Denken wir nur an die Energie in der Rotation, oder die Energie von Schwingungen zweiatomiger Moleküle. Auch solche Energieformen können unter Umständen zwischen zwei Systemen ausgetauscht werden. Allgemein sprechen wir vom Austausch von *Wärmeenergie*. Das Konzept der kinetischen Temperatur ist zu eingeschränkt, um dem Austausch all dieser verschiedenen Energieformen Rechnung zu tragen. Wir müssen uns daher nach einem erweiterten Konzept der Temperatur und der Wärmeenergie umsehen.

13.2 Die Temperatur

Lernziele:

- Sie kennen die statistische Deutung des thermischen Gleichgewichts.
- Sie könne die statistische Definition der Temperatur und ihren Zusammenhang mit der Entropie.

Nun kehren wir zurück zur Frage nach der Temperatur und nach dem Energieaustausch zwischen zwei Systemen (siehe Abb. 13.3). Wir nennen die beiden Systeme \mathcal{S} und \mathcal{S}' . Haben die beiden

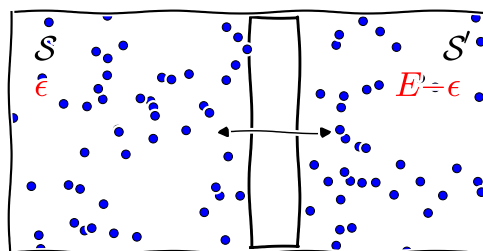


Abbildung 13.3: Gas im Behälter, der durch die bewegliche Trennwand in zwei Kompartimente unterteilt ist. Das Gas im linken Teil (System \mathcal{S}) hat die Energie ϵ , das im rechten (System \mathcal{S}') die Energie $E - \epsilon$. Die Gesamtenergie E beider Kompartimente ist zeitlich konstant.

Systeme zusammen die Gesamtenergie E und \mathcal{S} hat die Energie ϵ , dann hat \mathcal{S}' die Energie $E - \epsilon$. Energieaustausch zwischen den beiden Systemen bedeutet, dass sich ϵ ändern kann. Beachten Sie jedoch, dass die Energieform nicht angegeben werden muss. Es kann sich um kinetische Energie, Rotationsenergie, Schwingungsenergie oder andere Energieformen handeln. Die Energie ϵ charak-

terisiert einen Makrozustand des Systems. Die Multiplizität des Gesamtsystems im Makrozustand ϵ ist

$$\Omega_S(\epsilon, V, N) \Omega_{S'}(E - \epsilon, V', N').$$

Diese Funktion ist in Abb. 13.4 dargestellt.

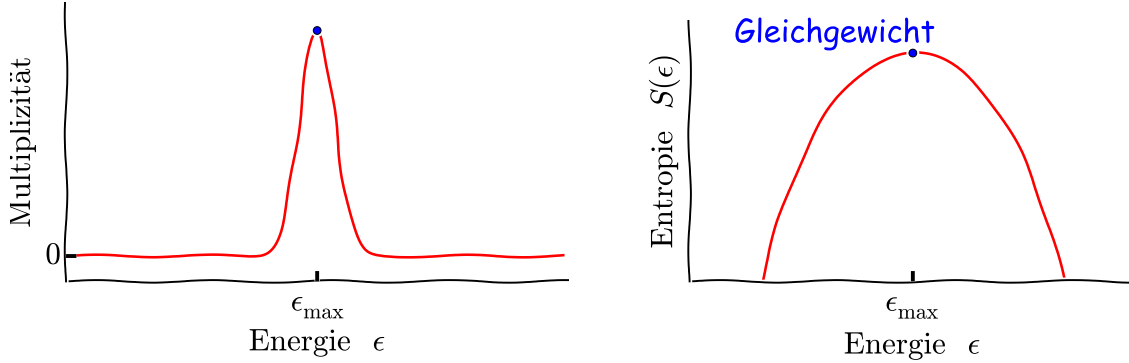


Abbildung 13.4: **Links:** Multiplizität des Makrozustandes ϵ . Die Funktion hat ein scharfes Maximum (blauer Punkt) bei der Energie ϵ_{\max} . Dieser Makrozustand ist der Gleichgewichtszustand. **Rechts:** Entropie des Gesamtsystems als Funktion von ϵ . Der Gleichgewichtszustand ist beim Maximum der Entropie.

Da $\Omega_S(\epsilon, N, V)$ mit ϵ stark zunimmt, $\Omega_{S'}(E - \epsilon, V', N')$ mit zunehmendem ϵ jedoch stark abnimmt, können wir erwarten, dass diese Wahrscheinlichkeit ein scharfes Maximum bei einer bestimmten Energie ϵ_{\max} hat. Das System wird also mit grösster Wahrscheinlichkeit Zustände in der Nähe von ϵ_{\max} haben, weil um diese Energie herum bei weitem die meisten möglichen Zustände des Gesamtsystems liegen.

Beispiel: Energieverteilung beim idealen Gas.

Nehmen wir an, die Zahl der Mikrozustände zur Energie ϵ sei im System \mathcal{S} und im System \mathcal{S}' durch

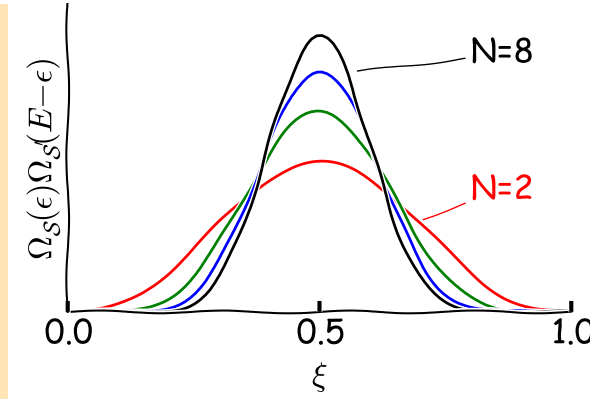
$$\Omega(\epsilon) \propto \epsilon^{3N/2}$$

gegeben, wie beim idealen Gas, wobei N die grosse Zahl der Gasteilchen ist. Beide Systeme haben in diesem Fall dieselbe Teilchenzahl N . Dann haben wir

$$\Omega_S(\epsilon) \Omega_{S'}(E - \epsilon) \propto \epsilon^{3N/2} (E - \epsilon)^{3N/2} = [\epsilon(E - \epsilon)]^{3N/2},$$

wobei ϵ zwischen Null und E liegen kann. Die Funktion auf der rechten Seite hat die natürliche Energieskala E . Wir führen daher die dimensionslose Variable $\xi = \epsilon/E$ ein und finden

$$\Omega_S(\epsilon) \Omega_{S'}(E - \epsilon) \propto E^{3N} [\xi(1 - \xi)]^{3N/2} \propto [\xi(1 - \xi)]^{3N/2}.$$



An der Abbildung sehen wir, dass die Funktion ein Maximum um $\xi = 0.5$ hat, das mit zunehmender Teilchenzahl N immer schärfer wird. Für sehr grosse Teilchenzahlen wird eine überwältigende Zahl von Mikrozuständen genau bei $\xi = 0.5$, also bei gleichverteilter Energie sein, während andere Energieverteilungen kaum Mikrozustände haben. Tatsächlich findet man durch eine genauere Analyse dieser Funktion, dass die Breite des Maximums proportional zu $1/\sqrt{N}$ ist und daher bei Teilchenzahlen von $N \sim 10^{23}$ extrem klein wird.

Die Entropie des Systems, in Abb. 13.4 rechts dargestellt, ist durch

$$S(\epsilon) = k_B \ln[\Omega_S(\epsilon, V, N) \Omega_{S'}(E - \epsilon, V', N')]$$

gegeben. Die Entropie kann als Summe der Entropien der beiden Kompartemente geschrieben werden:

$$S(\epsilon) = k_B \ln \Omega_S(\epsilon, V, N) + k_B \ln \Omega_{S'}(E - \epsilon, V', N') = S_S(\epsilon) + S_{S'}(E - \epsilon).$$

Im thermischen Gleichgewicht zwischen den beiden Kompartementen ist die Entropie des Gesamtsystems maximal. Wir finden das Maximum der Entropie bezüglich ϵ , indem wir die Ableitung Null setzen. Das ergibt die Gleichgewichtsbedingung

$$\frac{dS(\epsilon)}{d\epsilon} = \frac{dS_S(\epsilon)}{d\epsilon} + \frac{dS_{S'}(E - \epsilon)}{d\epsilon} = \frac{dS_S(\epsilon)}{d\epsilon} - \frac{dS_{S'}(E - \epsilon)}{d(E - \epsilon)} = 0.$$

Daraus ergibt sich die Bedingung

$$\boxed{\frac{dS_S(\epsilon)}{d\epsilon} = \frac{dS_{S'}(E - \epsilon)}{d(E - \epsilon)}}. \quad (13.3)$$

Die Bedingung (13.3) bedeutet, dass die Temperatur der beiden Systeme gleich ist. Tatsächlich steht auf der linken Seite ein Ausdruck, der eine Eigenschaft des Gases im linken Kompartement beschreibt, auf der rechten Seite steht entsprechend eine Eigenschaft des Gases im rechten Kompartement.

Definition der Temperatur

Wir definieren die Temperatur T eines Systems S im Makrozustand (ϵ) daher über die Beziehung

$$\boxed{\frac{1}{T} := \frac{dS(\epsilon)}{d\epsilon} \geq 0}. \quad (13.4)$$

Dabei ist $S(\epsilon)$ die Entropie des Systems mit dem Makrozustand (ϵ) .

Wir sehen, dass der Kehrwert der Temperatur die Steigung der energieabhängigen Entropie ist. Nimmt die Entropie des Systems bei einer kleinen Zufuhr von Wärmeenergie stark zu, dann ist die Temperatur des Systems gering und umgekehrt.

Beispiel: Ideales Gas von Teilchen

Für das ideale Gas mit Gesamtenergie E von N nicht wechselwirkenden Teilchen haben wir

$$\Omega(E, V, N) \propto (E^{3/2} V)^N.$$

Damit ist die Entropie

$$S(E, V, N) = k_B N \ln(E^{3/2} V) + \text{const.}$$

Wir berechnen die Temperatur

$$\frac{1}{T} = \frac{dS(E)}{dE} = k_B N \frac{1}{E^{3/2} V} \left(\frac{3}{2} E^{1/2} V \right) = \frac{3}{2} k_B \frac{N}{E}.$$

Das Verhältnis E/N ist die mittlere kinetische Energie $\langle E_{\text{kin}} \rangle$ pro Gasmolekül. Somit finden wir unser früheres Ergebnis

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

wieder, das wir als Definition der kinetischen Temperatur verwendet hatten.

Nebenbemerkung:

Man kann auch den Druck p eines Systems ganz allgemein mit Hilfe der Entropie ausdrücken, denn

$$p = -\frac{dE}{dV} = -\frac{dE}{dS} \frac{dS}{dV} = -T \frac{dS}{dV}.$$

13.3 Wärmeenergie

Lernziele:

- Sie kenne die Definition und die statistische Natur der Wärmeenergie.

Die Definition (13.4) der Temperatur bedeutet gleichzeitig die Definition der sogenannten Wärmeenergie. Wir können die Definition (13.4) der Temperatur umschreiben in

$$dE = T dS.$$

Das bedeutet folgendes: Führen wir dem Systems eine kleine Energieportion dE zu, ohne dabei das Volumen des Systems oder die Teilchenzahl zu ändern, dann ändern wir damit dennoch die Zahl der zugänglichen Mikrozustände des Systems und vergrößern damit die Entropie des Systems um dS . Diese Energiezunahme nennen wir die *Wärmeenergie* und bezeichnen sie mit dQ .

Wärmeenergie

$$dQ := TdS$$

In Worten:

Die Zunahme der Wärmeenergie eines Systems ist durch die Temperatur des Systems mal der Zunahme der Entropie bestimmt.

Die Wärmeenergie ist gemäss dieser Definition eine Energieform, die über die Grösse der Temperatur und der Entropie einen statistischen Ursprung hat. Mikroskopisch steckt dahinter kinetische und potentielle Energie von sehr vielen Teilchen, deren mikroskopische Bewegung sich aufgrund der Grösse und Komplexität des Systems einer exakten Beschreibung entzieht und daher statistisch beschrieben wird.

13.4 Thermisches Gleichgewicht**Lernziele:**

- Sie kennen die Bedingung für das thermische Gleichgewicht zwischen zwei Systemen im Wärmekontakt.

Kehren wir zurück zu unserem Modellsystem des Behälters mit einer verschiebbaren Trennwand in Abb. 13.3. Wir verstehen, dass sich im mechanischen Gleichgewicht die Trennwand so einstellen wird, dass die Drücke auf beiden Seiten gleich gross sind. Durch die statistische Fluktuation der Kraft auf die Trennwand tauschen die beiden Systeme jedoch auch Energie aus, die wir als Wärmeenergie bezeichnet haben. Im Gleichgewicht gilt die Beziehung (13.3). Diese Beziehung bedeutet, dass die Temperaturen der beiden Systeme im Gleichgewicht gleich gross ist.

Temperaturen im thermischen Gleichgewicht zwischen Systemen

Allgemein gilt für Systeme im thermischen Gleichgewicht

$$T_1 = T_2.$$

In Worten:

‘Zwischen zwei thermodynamischen Systemen herrscht ein thermisches Gleichgewicht, wenn die Temperaturen in beiden Systemen gleich gross sind.’

Diese Beziehung für das thermodynamische Gleichgewicht gibt uns eine Deutung der Temperatur an die Hand: sind die Temperaturen von zwei Systemen im thermischen Kontakt nicht gleich, dann führt das zu einem Energieaustausch vom wärmeren zum kälteren System. Die Temperaturdifferenz ist so etwas wie die treibende Kraft für einen Wärmestrom von einem System zum anderen. Ähnlich bringt eine Druckdifferenz eine mechanische Kraft zwischen den Systemen hervor, die dazu führt, dass das System mit dem höheren Druck am anderen Volumenarbeit verrichtet.

Kapitel 14

Erster Hauptsatz der Thermodynamik

In den vorangegangenen Abschnitten hatten wir gesehen, dass die Zahl der möglichen Zustände $\Omega(E, V, N)$ eines thermodynamischen Systems eine wichtige Beschreibungsgrösse des Systems im Gleichgewicht ist, das zur Definition der Entropie $S(E, V, N)$ führt. Wir betrachten nun die Entropie als Funktion der drei Variablen E , V , und N . Um wie viel ändert sich die Entropie eines Systems, wenn wir diese drei Variablen ein klein wenig ändern?

Partielle Ableitung. Wir können die Änderung einer Funktion mehrerer veränderlicher Grössen mit Hilfe der partiellen Ableitungen ausdrücken. Nehmen wir an, die Funktion $f(x, y)$ hängt von den beiden unabhängigen Variablen x und y ab.

Notation:

Mit der partiellen Ableitung $(\partial f / \partial x)_y$ bezeichnen wir die gewöhnliche Ableitung der Funktion f nach x , wobei wir y als Konstante behandeln:

$$\left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right)_y := \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x, y) - f(x, y)}{\Delta x}.$$

Analog definieren wir

$$\left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right)_x := \lim_{\Delta y \rightarrow 0} \frac{f(x, y + \Delta y) - f(x, y)}{\Delta y}.$$

Die Definition der partiellen Ableitung gilt auch für Funktionen, die von mehr als zwei Variablen abhängen.

Beispiel: Anwendung der partiellen Ableitung

Gegeben sei die Funktion

$$f(x, y) = x^2 + yx.$$

Wie lauten die partiellen Ableitungen der Funktion f nach x und y ?

Wir finden

$$\left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial x}\right)_y = 2x + y$$

$$\left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial y}\right)_x = x$$

Dasselbe Konzept kann auch auf höhere Ableitungen erweitert werden: $\partial^2 f / \partial y^2$, oder $\partial^2 f / \partial y \partial x$. Das zweite Symbol bedeutet, dass wir f zunächst nach x ableiten, wobei wir y als Konstante betrachten, und dann das Ergebnis nach y ableiten, wobei wir x als Konstante betrachten. Die Reihenfolge des Ableitens ist dabei unwesentlich, denn es gilt $\partial^2 f / \partial x \partial y = \partial^2 f / \partial y \partial x$.

Nun möchten wir die Änderung Δf der Funktion $f(x, y)$ berechnen, wenn x nach $x + \Delta x$ geht, und gleichzeitig y nach $y + \Delta y$. Wir nehmen im Folgenden an, dass die Änderungen Δx und Δy infinitesimal klein sind. Dann ist

$$\begin{aligned} \Delta f &= f(x + \Delta x, y + \Delta y) - f(x, y) \\ &= \underbrace{f(x + \Delta x, y + \Delta y) - f(x, y + \Delta y)}_{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \Delta x} + \underbrace{f(x, y + \Delta y) - f(x, y)}_{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \Delta y} \\ &= \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \Delta x + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \Delta y \end{aligned} \quad (14.1)$$

Die letzte Gleichung ist die fundamentale Beziehung, die Δf mit Δx und Δy verknüpft.

Als Beispiel für die Anwendung der partiellen Ableitung betrachten wir die Änderung der Entropie $S(E, V, N)$, wenn sich die Energie des Systems von E nach $E + \Delta E$ ändert, das Volumen von V nach $V + \Delta V$ und die Teilchenzahl von N nach $N + \Delta N$. Wir benutzen Gl. (14.1) und schreiben

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S(E, V, N)}{\partial E}\right)_{V, N} \Delta E + \left(\frac{\partial S(E, V, N)}{\partial V}\right)_{E, N} \Delta V + \left(\frac{\partial S(E, V, N)}{\partial N}\right)_{E, V} \Delta N.$$

Im Folgenden verzichten wir darauf, die Abhängigkeiten von den drei Variablen immer anzuschreiben, um die Ausdrücke übersichtlich zu halten. Die erste partielle Ableitung auf der rechten Seite kennen wir bereits von der Definition der Temperatur (13.4). Wir haben also

$$\Delta S = \frac{1}{T} \Delta E + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E, N} \Delta V + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E, V} \Delta N.$$

Multiplizieren wir diese Gleichung mit der Temperatur, erhalten wir

$$\underbrace{T \Delta S}_{\Delta Q} = \Delta E + T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E, N} \Delta V + T \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E, V} \Delta N.$$

Nun steht auf der linken Seite die Änderung ΔQ der Wärmeenergie des Systems. Der erste Term auf der rechten Seite ist die Änderung der Gesamtenergie des Systems. Die Gleichung ist also eine Energiebilanzgleichung. Durch Umstellen finden wir die Änderung der Energie des Systems

$$\Delta E = T \Delta S - \underbrace{T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E, N} \Delta V + T \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E, V} \Delta N}_{\Delta W}.$$

Der zweite Term auf der rechten Seite muss die Änderung der Energie des Systems durch die Volumenarbeit ΔW sein. Wir identifizieren daher durch Vergleich mit (11.2) den

Druck

$$p = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N}.$$

In Worten:

‘Der Druck eines thermodynamischen Systems ist die Änderung der Entropie bei einer Volumenänderung, bei der die Energie und Teilchenzahl konstant bleibt, multipliziert mit der Temperatur des Systems.’

Damit ergibt sich

$$\Delta E = T \Delta S - p \Delta V - T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} \Delta N.$$

Der letzte Term auf der rechten Seite beschreibt die Änderung der Energie des Systems durch eine Änderung der Teilchenzahl N .

Chemisches Potential

$$\mu_{\text{ch}} := -T \frac{\partial S}{\partial N}$$

In Worten:

‘Das chemische Potential eines thermodynamischen Systems ist die negative Änderung der Entropie bei einer Änderung der Teilchenzahl, wobei die Energie und das Volumen konstant bleibt, multipliziert mit der Temperatur.’

Das chemische Potential spielt eine wichtige Rolle bei der Diffusion von Teilchen, bei chemischen Reaktionen, und bei Übergängen von der flüssigen zur gasförmigen Phase, oder von der festen zur flüssigen Phase. Die damit zusammenhängende Energieform ist die

Chemische Energie

$$\Delta E_{\text{ch}} = \mu_{\text{ch}} \Delta N$$

In Worten:

‘Ändert man die Teilchenzahl eines thermodynamischen Systems um ein Teilchen, dann ändert sich die chemische Energie um μ_{ch} .’

Erster Hauptsatz der Thermodynamik

$$\Delta E = T\Delta S - p\Delta V + \mu_{\text{ch}}\Delta N = \Delta Q + \Delta W + \Delta E_{\text{chem}}$$

In Worten:

‘Die gesamte Änderung der (inneren) Energie eines thermodynamischen Systems ist die Summe aus der zugeführten Wärmeenergie, der am System geleisteten mechanischen Arbeit und der zugeführten chemischen Energie.’

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik beschreibt die Energieerhaltung in einem thermodynamischen System. Die Gesamtenergie des Systems kann sich ändern, indem man Wärme $\Delta Q = T\Delta S$ zuführt, in dem man mechanische Arbeit $\Delta W = -p\Delta V$ am System leistet, oder indem man dem System Teilchen und damit chemische Energie hinzufügt.

Kapitel 15

Der Boltzmann-Faktor

Die statistische Beschreibung, die wir bisher für thermodynamische Systeme entwickelt haben, ist nicht gut auf praktische Probleme in der Chemie oder in der Biologie anwendbar. Chemische Prozesse in biologischen Systemen finden in der Regel in einem relativ engen Temperaturbereich statt, wie zum Beispiel bei der Körpertemperatur eines Säugetiers, oder bei der Umgebungstemperatur im Fall von kaltblütigen Tieren. Es ist also nicht die Energie des Systems vorgegeben, sondern seine Temperatur. Daher suchen wir eine statistische Beschreibung von Systemen, bei der nicht die Energie des Systems, sondern die Temperatur durch ein sogenanntes Wärmereservoir vorgegeben ist.

15.1 Herleitung des Boltzmann-Faktors

Wärmereservoir. Praktische Beispiele für Wärmereservoirs sind zahlreich. Für den Tropfen Milch im Tee ist der heiße Tee ein Wärmereservoir. Für den heißen Tee in der Teetasse ist die umgebende Raumluft ein Wärmereservoir. Für die Eidechse auf dem heißen Stein ist der Stein ein Wärmereservoir. Wenn wir das System von Interesse lange in Kontakt mit dem Wärmereservoir belassen, wird es dessen Temperatur annehmen. Dabei wird das Wärmereservoir seine Temperatur nicht merklich ändern. Der Begriff ist dabei relativ zu verstehen. Der Tee in der Tasse ist ein Wärmereservoir für den Tropfen Milch, aber nicht für die Umgebungsluft im Raum.

Wir betrachten also noch einmal zwei Systeme \mathcal{S} und \mathcal{S}' , die miteinander Wärmeenergie austauschen können, aber die zusammen die Gesamtenergie E haben. Wir machen jetzt die zusätzliche Annahme, dass sich die Temperatur des Systems \mathcal{S}' praktisch nicht ändert, wenn es vom System \mathcal{S} eine kleine Portion ϵ an Wärmeenergie absorbiert. Das System \mathcal{S}' nennen wir dann ein *Wärmereservoir* für das System \mathcal{S} .

System im thermischen Kontakt mit dem Wärmereservoir. Nun fragen wir nach der Wahrscheinlichkeit, dass das System \mathcal{S} in einem bestimmten mikroskopischen Zustand μ der Energie ϵ_μ ist. Dabei folgen wir wieder der Laplace-Formel (12.3) und finden

$$\text{prob}(\mathcal{S} \text{ im Zustand } \mu) = \frac{\Omega_{\mathcal{S}'}(E - \epsilon_\mu)}{\Omega_{\mathcal{S}+\mathcal{S}'}(E)}. \quad (15.1)$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass System \mathcal{S} in einem bestimmten Mikrozustand ist, ist proportional zur Zahl der Zustände des Wärmereservoirs mit der Energie $E - \epsilon_\mu$. Dieser Ausdruck ist völlig analog zu Gl. (??), nur dass jetzt anstelle der $\Omega_{\mathcal{S}}(\epsilon)$ Mikrozustände zur Energie ϵ nur ein bestimmter Zustand μ als ‘günstig’ für die Wahrscheinlichkeit gelten kann.

Da S' ein Wärmereservoir ist, können wir annehmen, dass die Gesamtenergie von Reservoir und System $E \gg \epsilon$ ist. Deshalb können wir den Logarithmus des Zählers mit einer Taylorentwicklung erster Ordnung in ϵ nähern. Das ergibt

$$\ln \Omega_{S'}(E - \epsilon_\mu) \approx \ln \Omega_{S'}(E) - \frac{d \ln \Omega_{S'}(E)}{dE} \epsilon_\mu = \ln \Omega_{S'}(E) - \frac{\epsilon_\mu}{k_B T}.$$

Dabei ist T die Temperatur des Wärmereservoirs, entsprechend der Definition der Temperatur in (13.4). Damit finden wir, indem wir beide Seiten der Gleichung wieder in den Exponenten erheben,

$$\Omega_{S'}(E - \epsilon_\mu) \approx \Omega_{S'}(E) \exp\left(-\frac{\epsilon_\mu}{k_B T}\right)$$

Eingesetzt in Gl. (15.1) ergibt sich der

Boltzmann-Faktor

$$\text{prob}(\mathcal{S} \text{ im Zustand } \mu) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{\epsilon_\mu}{k_B T}\right).$$

Dabei ist μ ein mikroskopischer Zustand des Systems \mathcal{S} , der die Energie ϵ_μ hat, T ist die Temperatur des Wärmereservoirs. Die Grösse Z ist der Normierungsfaktor.

In Worten:

‘Für ein System, das im Gleichgewicht mit einem Wärmereservoir der Temperatur T ist gilt: die Wahrscheinlichkeit eines Systemzustandes mit einer bestimmten Energie nimmt exponentiell mit dem Verhältnis der Energie zur thermischen Energie $k_B T$ ab.’

Den Normierungsfaktor findet man, indem man die übliche Forderung stellt, dass sich alle Wahrscheinlichkeiten zu Eins summieren. Das ergibt

$$\sum_{\mu} \text{prob}(\mu) = \sum_{\mu} \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{\epsilon_\mu}{k_B T}\right) = 1 \Rightarrow \boxed{Z = \sum_{\mu} \exp\left(-\frac{\epsilon_\mu}{k_B T}\right)}.$$

Wir sehen, dass im Boltzmann-Faktor die thermische Energieskala $k_B T$ als Parameter auftritt, mit dem die Energie des Mikrozustandes ϵ_μ verglichen wird. Die Gesamtenergie eines Systems ist damit nicht mehr eine feste, sondern eine statistische Grösse, die auch statistischen Schwankungen unterworfen ist. Der Makrozustand eines Systems wird nun durch die makroskopischen Variablen (T, V, N) festgelegt.

Verbindung zur klassischen Mechanik. Nun ist gemäss Gl. (7.7) die Energie ϵ_μ eines mechanischen Systems mit N Teilchen durch die Hamiltonsche Funktion

$$\mathcal{H}(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

gegeben. Wir kürzen sie hier als $\mathcal{H}(\mu)$ ab, um Platz zu sparen. Daher ist die Wahrscheinlichkeit das System \mathcal{S} in einem bestimmten Mikrozustand zu finden

$$\text{prob}(\mu) \propto \exp\left(-\frac{\mathcal{H}(\mu)}{k_B T}\right)$$

Beispiel: Einzelnes Molekül eines idealen Gases bei der Temperatur T .

Als einfachstes Beispiel betrachten wir als System \mathcal{S} ein einzelnes Molekül eines idealen Gases, das noch aus vielen anderen Molekülen besteht, welche zusammen das Wärmereservoir \mathcal{S}' bilden. Das Gas hat die Temperatur T und befinde sich innerhalb des grossen Volumens V . Der Mikrozustand des einzelnen Moleküls ist durch

$$\mu \equiv (\vec{p}, \vec{r})$$

beschrieben, und der Hamiltonian des Moleküls ist

$$\mathcal{H}(\mu) = \mathcal{H}(\vec{p}, \vec{r}) = \frac{\vec{p}^2}{2m},$$

wobei m die Masse des Moleküls ist. Wie gross ist die Wahrscheinlichkeit, dass sich das Molekül an einem bestimmten Ort \vec{r} befindet, und dort die Geschwindigkeit \vec{v} hat?

Die Antwort gibt uns der Boltzmann-Faktor: wir wissen, dass

$$\text{prob}(\mu) = \text{prob}(\vec{p}, \vec{r}) \propto \exp\left(-\frac{\epsilon_\mu}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{\vec{p}^2}{2mk_B T}\right).$$

Wir sehen bereits, dass die Wahrscheinlichkeit unabhängig von Ort des Moleküls ist, d.h. jeder Ort ist gleich wahrscheinlich. Um die Wahrscheinlichkeitsverteilung für die Geschwindigkeit zu bekommen, ersetzen wir den Impuls mit $\vec{p} = m\vec{v}$ und finden

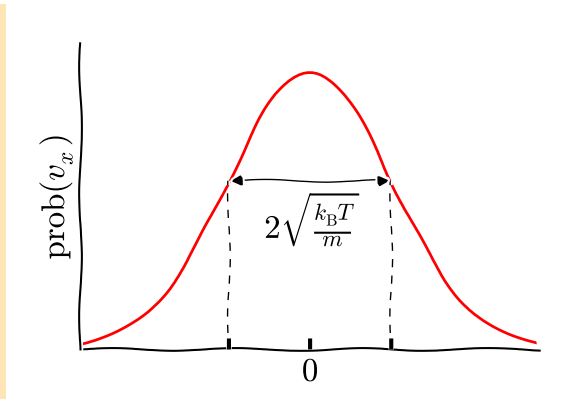
$$\text{prob}(\vec{v}, \vec{r}) \propto \exp\left(-\frac{m\vec{v}^2}{2k_B T}\right).$$

Nun wollen wir noch den Normierungsfaktor dieser Wahrscheinlichkeitsverteilung bestimmen. Schreiben wir die Geschwindigkeit und den Ortsvektor noch in Komponenten aus, dann erhalten wir

$$\text{prob}(v_x, v_y, v_z, x, y, z) \propto \exp\left(-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T}\right).$$

Die Exponentialfunktion lässt sich als Produkt von drei Exponentialfunktionen schreiben, von denen jede nur eine Geschwindigkeitskomponente enthält.

$$\text{prob}(v_x, v_y, v_z, x, y, z) \propto \underbrace{\exp\left(-\frac{v_x^2}{2k_B T/m}\right)}_{\propto \text{prob}(v_x)} \underbrace{\exp\left(-\frac{v_y^2}{2k_B T/m}\right)}_{\propto \text{prob}(v_y)} \underbrace{\exp\left(-\frac{v_z^2}{2k_B T/m}\right)}_{\propto \text{prob}(v_z)}.$$



Jeder von den drei Faktoren auf der rechten Seite erinnert uns an die Normalverteilung

$$\text{prob}(x) = \frac{dx}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right),$$

deren Normierungsfaktor (damit meinen wir den Vorfaktor der Exponentialfunktion) wir kennen. Wir identifizieren daher σ^2 mit $k_B T/m$ und schreiben

$$\text{prob}(v_x, v_y, v_z, x, y, z) \propto \frac{d^3v}{(2\pi k_B T/m)^{3/2}} \exp\left(-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T}\right).$$

Dabei steht d^3v für $dv_x dv_y dv_z$. Warum haben wir hier noch immer ein Proportionalzeichen geschrieben, obwohl wir doch nun den Normierungsfaktor berücksichtigt haben? Der Grund ist, dass unsere Wahrscheinlichkeitsverteilung nicht nur bezüglich \vec{v} , sondern auch bezüglich \vec{r} normiert sein muss. Integration über alle Ortsvektoren erstreckt sich über das Volumen V , so dass wir

$$\boxed{\text{prob}(\vec{v}, \vec{r}) = \frac{d^3r}{V} \frac{d^3v}{(2\pi k_B T/m)^{3/2}} \exp\left(-\frac{m\vec{v}^2}{2k_B T}\right)} \quad (15.2)$$

bekommen, wobei $d^3r \equiv dxdydz$ ist. Warum tauchen in diesem Ergebnis die differentiellen Volumenelemente d^3r und d^3v auf? Der Grund ist, dass die Wahrscheinlichkeit, das Molekül *genau* an einem Ort zu finden Null ist, die Wahrscheinlichkeit, es in einem kleinen Raumbereich d^3r zur finden, ist jedoch endlich, nämlich d^3r/V . Dasselbe gilt für die Geschwindigkeit.

Interessant an diesem Ergebnis ist, dass die Wahrscheinlichkeit nur von den makroskopischen Parametern V und T abhängt. Würden wir die Entropie S des Moleküls berechnen, ergäbe das eine Funktion $S(T, V)$. Wir sehen, dass wir nun tatsächlich Thermodynamik machen, bei der die Temperatur als externer Parameter anstelle der Energie auftritt.

15.2 Eigenschaften des Boltzmann Faktors

Betrachten wir nun die allgemeinen Eigenschaften des Boltzmann-Faktors. In der Mechanik hatten wir gesehen, dass der Hamiltonian jedes Vielteilchensystems eine Summe von kinetischen Energietermen und potentiellen Energietermen ist. Wir können daher schreiben

$$\mathcal{H}(\mu) = E_{\text{kin}}(\mu_p) + E_{\text{pot}}(\mu_r),$$

wobei wir

Notation:

$$\mu_p \equiv (\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N) \quad \text{und} \quad \mu_r \equiv (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

eingeführt haben. Damit separiert der Boltzmann-Faktor in zwei unabhängige Faktoren, einen kinetischen Anteil und einen Potentialanteil.

$$\text{prob}(\mu) \propto \underbrace{\exp\left(-\frac{E_{\text{kin}}(\mu_p)}{k_B T}\right)}_{\propto \text{prob}(\mu_p)} \underbrace{\exp\left(-\frac{E_{\text{pot}}(\mu_r)}{k_B T}\right)}_{\propto \text{prob}(\mu_r)}, \quad (15.3)$$

wobei der kinetische Anteil nur von den Impulskoordinaten der Teilchen, der potentialanteil nur von den Ortskoordinaten abhängt. Der zweite Faktor $\text{prob}(\mu_r)$ sagt uns daher, *wo* sich die Teilchen im Ortsraum befinden, der erste Faktor $\text{prob}(\mu_p)$ sagt uns, *mit welcher Geschwindigkeit* sie sich bewegen. Das bedeutet, dass wir die Frage nach der Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen unabhängig von der Frage der räumlichen Verteilung der Teilchen diskutieren können.

15.3 Die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung

Der kinetische Anteil des Boltzmann-Faktors lässt sich für ein einzelnes Teilchen relativ einfach in eine Verteilungsfunktion für die Geschwindigkeiten umwandeln. Die Herleitung von Gl. (15.2) im obigen Beispiel gilt nicht nur für den Fall von idealen Gasen, sondern ganz allgemein für jedes System, in dem sich die kinetische Energie als $\vec{p}^2/2m$ darstellen lässt. Die Gleichung gilt daher auch für Moleküle in einer Flüssigkeit, oder für Atome in einem festen Körper. Jedes Teilchen hat demnach die Geschwindigkeitsverteilung

$$\text{prob}(\vec{v}) = \frac{d^3v}{(2\pi k_B T/m)^{3/2}} \exp\left(-\frac{m\vec{v}^2}{2k_B T}\right).$$

Wir interessieren uns für die Verteilung des Betrags v der Geschwindigkeit. Sie kann direkt aus dieser Verteilung hergeleitet werden. Dazu muss man alle Wahrscheinlichkeiten aufsummieren, die zu Geschwindigkeitsvektoren mit demselben Betrag v gehören. Diese Vektoren liegen auf einer Kugeloberfläche mit dem Flächeninhalt $4\pi v^2$. Wir erhalten als Ergebnis die *Maxwell-Verteilung* der Geschwindigkeiten.

Maxwell-Verteilung

$$\text{prob}(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv$$

Hier ist m die Masse des betrachteten Objekts (Atom, Molekül oder grösseres Objekt) und T ist die Temperatur der Umgebung.

Abbildung 15.1 zeigt die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung. Sie hat ihr Maximum bei der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit

$$v_{\text{max}} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}.$$

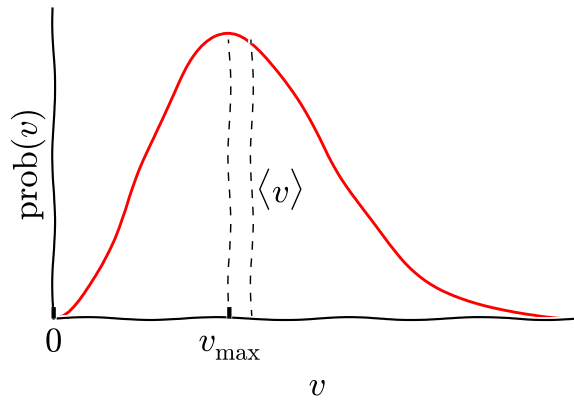


Abbildung 15.1: Die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung. Sie gibt bei gegebener Temperatur und Teilchenmasse die Wahrscheinlichkeit an, das Teilchen mit einer bestimmten Geschwindigkeit v anzutreffen.

Die mittlere Geschwindigkeit ist durch

$$\langle v \rangle = \int_0^\infty v \text{prob}(v) dv$$

gegeben. Die Rechnung ergibt

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{4}{\pi}} v_{\text{max}}.$$

Die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung beschreibt die thermische Geschwindigkeit eines Teilchens. Sie ist umso höher, je höher die Temperatur ist, und umso geringer, je grösser die Masse des Teilchens ist. Dennoch können wir nicht sagen welche Geschwindigkeit das Teilchen zu irgendeinem bestimmten Zeitpunkt hat. Wir können nur sagen, wie plausibel es ist, dass das Teilchen eine bestimmte Geschwindigkeit hat.

15.4 Der Gleichverteilungssatz

Mittlere kinetische Energie. Mit Hilfe der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung lässt sich auch die mittlere kinetische Energie eines thermischen Teilchens berechnen. Dazu berechnet man das Integral

$$\langle \epsilon_{\text{kin}} \rangle = \frac{1}{2} m \int_0^\infty v^2 \text{prob}(v) dv.$$

Wir zeigen anhand dieses Integrals, wie man derartige Integrationsaufgaben angehen kann. Ausgeschrieben lautet das Integral

$$\langle \epsilon_{\text{kin}} \rangle = 2\pi m \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty v^4 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv.$$

Am Exponenten sehen wir, dass $k_B T$ eine natürliche Skala für die kinetische Energie $\epsilon_{\text{kin}} = mv^2/2$ ist. Wir führen deshalb die dimensionslose Variable

$$\xi = \frac{mv^2}{2k_B T}$$

ein und drücken alle Geschwindigkeiten im Integral als

$$v(\xi) = \sqrt{\frac{2k_B T \xi}{m}}$$

aus. Das Differential dv ergibt dann

$$dv = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \frac{d\xi}{2\sqrt{\xi}}.$$

Nun ersetzen wir also alle Geschwindigkeiten v durch ξ und finden

$$\langle \epsilon_{\text{kin}} \rangle = \pi m \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^2 \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty \xi^{3/2} \exp(-\xi) d\xi.$$

Wir sehen, dass der Vorteil, den wir erlangen, indem wir die dimensionslose Variable ξ im Integral einführen, darin liegt, dass das Lösen des Integrals nun eine rein mathematische Angelegenheit geworden ist und am Ende einen Faktor ergibt. Alle physikalischen Grössen von Wichtigkeit sind jetzt vor dem Integral. Wir sammeln jetzt alle diese Grössen zusammen. Das ergibt

$$\langle \epsilon_{\text{kin}} \rangle = 2k_B T \sqrt{\frac{1}{\pi}} \int_0^\infty \xi^{3/2} \exp(-\xi) d\xi.$$

Das Integral kann man in einer Integraltafel nachsehen. Es ergibt die Zahl $3\sqrt{\pi}/4$. Wir finden daher das einfache Ergebnis

$$\langle \epsilon_{\text{kin}} \rangle = 2k_B T \sqrt{\frac{1}{\pi}} \frac{3\sqrt{\pi}}{4} = \frac{3}{2} k_B T.$$

Mittlere kinetische Energie eines Teilchens bei der Temperatur T

$$\langle \epsilon_{\text{kin}} \rangle = \frac{3}{2} k_B T. \quad (15.4)$$

Verallgemeinerung zum Gleichverteilungssatz. An dieser Stelle wollen wir noch einmal die Ableitung dieses Ergebnisses aus dem Boltzmann-Faktor reflektieren. Wir haben uns dabei zunutze gemacht, dass der Hamiltonian, also die kinetische Energie des Teilchens, quadratisch im Impuls \vec{p} (und damit quadratisch in der Geschwindigkeit) war. Nun kennen wir noch andere Energieformen, bei denen im Hamiltonian das Quadrat einer physikalischen Grösse auftritt. Denken wir zum Beispiel an die Rotationsenergie (7.2) eines Moleküls, die quadratisch in der Winkelgeschwindigkeit ω ist, oder an die potentielle Energie (7.5) der Oszillation eines zweiatomigen Moleküls, die quadratisch im Molekülabstand ist. In all diesen Fällen könnten wir eine ähnliche Analyse wie mit dem Impuls durchführen, und würden am Ende einen Mittelwert der Energie herausfinden, der proportional zu $k_B T/2$ ist.

Jeden Term in einem Vielteilchenhamiltonian, der quadratisch in einer Variablen des Mikrozustandes ist, nennt man einen *Freiheitsgrad* des Systems. Da der Impulsvektor \vec{p} drei Komponenten hat, die alle quadratisch im Hamiltonian vorkommen, zählen wir hier *drei* Freiheitsgrade [beachte den Faktor 3 im Ergebnis (15.4)]. Betrachten wir den Drehimpuls eines zweiatomigen Moleküls, dann gibt es zwei mögliche unabhängige orthogonale Rotationsachsen und damit zwei Freiheitsgrade. Die lineare Schwingung eines zweiatomigen Moleküls hat *einen* Freiheitsgrad, der von der relativen Bewegung (kinetischen Energie) der beiden Atome herrührt, *und einen weiteren* Freiheitsgrad von der potentiellen Energie. Die Verallgemeinerung der Ableitung der mittleren kinetischen Energie ist der *Gleichverteilungssatz*.

Gleichverteilungssatz

Jeder Freiheitsgrad eines Systems, das in Kontakt mit einem Wärmereservoir der Temperatur T ist, trägt dieselbe mittlere thermische Energie

$$\epsilon_{\text{therm}} = \frac{1}{2} k_B T.$$

Wir merken an dieser Stelle an, dass selbst bei Raumtemperatur bestimmte Freiheitsgrade eines Moleküls, insbesondere Freiheitsgrade der Vibration effektiv unzugänglich für die thermische Anregung sind. Das liegt in der Quantenmechanik begründet, die für Vibrationsanregungen zweiatomiger Moleküle eine Minimalenergie erfordert, die weit über der thermischen Energie $k_B T$ bei Raumtemperatur liegt. Die Freiheitsgrade der Bewegung in 3 Raumrichtungen und die Freiheitsgrade der Rotation sind jedoch bei Raumtemperatur zugänglich, selbst wenn man die Quantenmechanik berücksichtigt.

15.5 Mittlere Zeit zwischen Stößen.

Fragen wir uns zunächst, wie häufig ein Teilchen im Mittel mit einem anderen Teilchen zusammen stößt. Wir hatten gesehen, dass die Teilchengeschwindigkeit für die mittlere freie Weglänge λ in (10.2) keine Rolle spielt. Aus der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung oder dem Gleichverteilungssatz kennen wir die thermische Geschwindigkeit eines Teilchens bei der Temperatur T . Wir finden zum Beispiel aus dem Gleichverteilungssatz die typische thermische Geschwindigkeit

$$v_{\text{therm}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}.$$

Streuzeit und Streurate

Die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen, die wir *Streuzeit* nennen ist daher durch

$$\tau = \frac{\lambda}{v_{\text{therm}}} = \frac{1}{\sqrt{2}\rho_N \pi d^2} \sqrt{\frac{m}{3k_B T}}$$

gegeben. Als *mittlere Streurate* bezeichnen wir den Kehrwert

$$\frac{1}{\tau} = \sqrt{2}\rho_N \pi d^2 \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}.$$

Beispiel: Streureate von Luftmolekülen

Bei Raumtemperatur und Normaldruck hatten wir bei Luft eine mittlere freie Weglänge $\lambda = 56 \text{ nm}$ gefunden. Die thermische Geschwindigkeit ist für die dominanten Stickstoffmoleküle

$$v_{\text{therm}} = \sqrt{\frac{3k_{\text{B}}T}{m}} = 515 \text{ m/s.}$$

Daraus ergibt sich eine mittlere Streuzeit

$$\tau = \frac{\lambda}{v_{\text{therm}}} = 109 \text{ ps.}$$

15.6 Die exponentielle Atmosphäre

Bisher haben wir uns mit dem Anteil des Boltzmann-Faktors (15.3) beschäftigt, der mit der Bewegungsenergie zu tun hat. Nun diskutieren wir den Faktor, der mit der potentiellen Energie zu tun hat. Dieser Faktor macht Aussagen darüber, *wo* im Raum sich die Teilchen eines thermodynamischen Systems im Gleichgewicht aufhalten, wenn Kräfte auf sie wirken.

Als einfachstes Beispiel betrachten wir die Verteilung der Teilchen in einer Atmosphäre, wie die der Erde, aber ohne Komplikationen, wie etwa Wind oder Konvektion. Stellen Sie sich vor, wir hätten eine Gassäule, die sich von der Erdoberfläche bis in grosse Höhe erstreckt, und sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Das bedeutet, wie wir wissen, dass die Temperatur in jeder Höhe gleich gross ist, denn die Teilchen in den Schichten des Gases können durch Stösse untereinander Energie austauschen, so dass sich eine konstante Temperatur einstellt. In der wirklichen Erdatmosphäre ist die Situation komplizierter, denn dort nimmt die Temperatur mit der Höhe bekanntlich ab. Diese Komplikation wollen wir hier allerdings nicht berücksichtigen.

Die Aufgabe besteht nun darin herauszufinden, wie die Luft mit zunehmender Höhe dünner wird. Die Teilchen bewegen sich unter dem Einfluss der Schwerkraft (6.1). Wir wissen, dass die Dichte der Luft mit zunehmender Höhe abnimmt. Gleichzeitig hängt die Dichte der Luft mit dem Druck zusammen. Legen wir das ideale Gasgesetz (13.2) zugrunde, dann gilt zwischen Druck p und Teilchendichte ρ_N der Zusammenhang

$$p = \rho_N k_{\text{B}} T.$$

Nimmt die Dichte mit abnehmender Höhe zu, dann wird auch der Luftdruck zunehmen, weil die Temperatur in unserem Problem konstant ist. Je weiter wir nach unten kommen, desto grösser ist das Gewicht des Gases darüber auf die Luftschichten unten.

Im Boltzmann-Faktor (15.3) kommt die potentielle Energie der Gasteilchen vor. Nehmen wir ein einzelnes Teilchen, sagen wir ein Stickstoffmolekül mit der Masse $m = 28 \text{ Da}$, dann ist seine potentielle Energie auf der Höhe z oberhalb der Erdoberfläche

$$E_{\text{pot}} = mgz.$$

Der Boltzmann-Faktor verrät uns sofort, dass das Stickstoffmolekül mit der Wahrscheinlichkeit

$$\text{prob}(z) \propto \exp\left(-\frac{mgz}{k_{\text{B}}T}\right)$$

auf der Höhe z zu finden sein wird. Weil das für jedes einzelne Molekül gilt, wird die

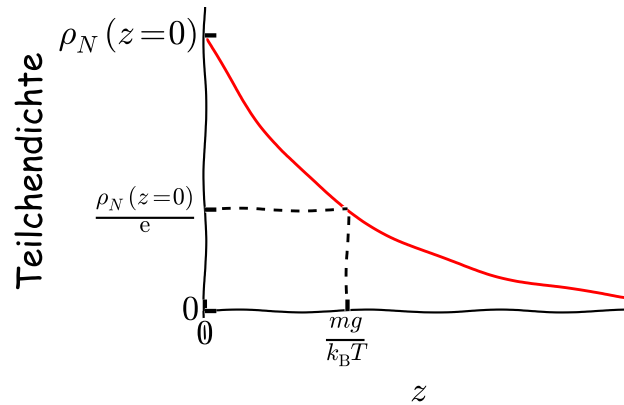


Abbildung 15.2: Exponentielle Abnahme der Teilchendichte mit der Höhe (z) in einer Atmosphäre konstanter Temperatur, die unter dem Einfluss einer konstanten Schwerkraft steht.

Dichteverteilung der Moleküle

$$\rho_N(z) = \rho_N(z=0) \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right).$$

Dabei ist $\rho_N(z=0)$ die Dichte an der Erdoberfläche.

Wir sehen, dass die Dichte der Luft exponentiell mit der Höhe abnimmt, wie in Abb. 15.2 dargestellt. Diese Aussage ist gleichbedeutend mit

$$\frac{d\rho_N}{dz} = -\frac{mg}{k_B T} \rho_N(0) \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right) = -\frac{mg}{k_B T} \rho_N.$$

Diese Dichteverteilung lässt sich auf sehr einfache und intuitive Weise verstehen: mit Hilfe des idealen Gasgesetzes (13.2) können wir die Dichte als Funktion des Drucks und der Temperatur ausdrücken. Das ergibt

$$\frac{dp(z)}{dz} = -mg\rho_N(z).$$

Die linke Seite lässt sich noch umformen in

$$p(z+dz) - p(z) = -mg\rho_N dz.$$

Indem wir aus dem Druck eine Kraft pro Fläche machen finden wir

$$F(z+dz) - F(z) = -mg\rho_N A dz = dMg,$$

wobei die Masse dM die Masse der Luft ist, die in der Luftschicht zwischen z und $z+dz$ eingeschlossen ist. Wir sehen, dass diese Beziehung eine einfache Kräftebilanz darstellt (siehe Abb. 15.3): Die Druckkraft $F(z)$ von unten ist ein klein wenig grösser als die Druckkraft $F(z+dz)$ von oben. Die Differenz der beiden Druckkräfte ist genau die Schwerkraft, die auf die Luftmasse in der Schicht der Dicke dz wirkt. Wir können sagen: die Kraft, die von oben auf die Luftschicht wirkt entspricht dem Gewicht der Luftsäule oberhalb von $z+dz$, während die Kraft, die von unten wirkt entspricht dem Gewicht der Luftsäule oberhalb von z .

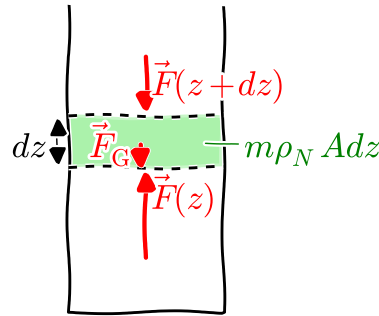


Abbildung 15.3: Kräftebilanz auf eine Schicht der kleinen Dicke dz in einer Atmosphäre konstanter Temperatur, die sich unter dem Einfluss einer konstanten Schwerkraft \vec{F}_G befindet.

Ein interessanter Aspekt dieses Ergebnisses ist zunächst einmal, dass im Gegensatz zum Beispiel von Newton's Apfel in der Mechanik, nicht alle Luftmoleküle auf den Erdboden hinunterfallen. Das ist der Effekt der endlichen Temperatur! Betrachten wir die charakteristische Höhenskala

$$z_0 = \frac{k_B T}{mg}$$

des Problems. Setzen wir hier die Masse eines Stickstoffmoleküls und eine Temperatur von 25°C ein, dann ergibt sich $z_0 = 9'023\text{ m}$, für Sauerstoff mit einer Masse von 32 Da ergibt sich $z_0 = 7'896\text{ m}$. Auf dieser Höhe ist die Teilchendichte des jeweiligen Gases auf den e-ten Teil (also etwa auf $1/3$) im Vergleich zur Erdoberfläche abgefallen. Machen wir die Rechnung mit dem Apfel (Masse 150 g), dann finden wir $z_0 = 2.8 \times 10^{-21}\text{ m}$. Sie sehen, dass wir nicht hoffen können, dass der Apfel durch thermische Anregung jemals auf eine signifikante Höhe katapultiert wird. Interessanter ist schon die Frage eines kleinen Wassertröpfchens. Finden sie doch heraus, wie gross ein kleines Wassertröpfchen im Schwerefeld der Erde sein kann, so dass $z_0 = 100\text{ m}$ ist.

Die Abhängigkeit von der charakteristischen Höhenskala z_0 von der Masse der Teilchen führt dazu, dass sich die Zusammensetzung der Atmosphäre mit der Höhe ändert. Die Dichte der Sauerstoffmoleküle nimmt schneller mit der Höhe ab, als die der Stickstoffmoleküle. Das merken Sie im Gebirge, wenn Sie auf grosser Höhe feststellen, wie anstrengend jeder Schritt wird, weil die Sauerstoffzufuhr durch die Atmung deutlich reduziert wird.

Wir haben in diesem Beispiel eine konstante Temperatur der Luftsäule angenommen. Warum ist das in Wirklichkeit nicht der Fall? Warum ist die Luft in tieferen Lagen wärmer, als in grossem Abstand von der Erdoberfläche? Der Grund ist, dass die Atmosphäre nicht im thermodynamischen Gleichgewicht ist. Das Sonnenlicht durchdringt die Atmosphäre und heizt die Erde auf. Die warme Erde heizt dann wiederum die Luft in Erdnähe stärker, als die entfernte Luft in grosser Höhe. Dadurch bildet sich ein Temperaturgradient aus.

15.7 Dichte

Lernziele:

- Sie kennen die Definition der Dichte, sowie ihren Zusammenhang mit der Konzentration und der Teilchendichte.
- Sie können mit der Dichte rechnen.

Jedes Teilchen der Sorte j des Gases oder der Flüssigkeit hat eine bestimmte Masse m_j . Die mittlere Gesamtmasse der Teilchen im Volumen V ist daher

$$\langle M \rangle = \sum_j m_j \langle N_j \rangle.$$

Die mittlere Masse eines Stoffes pro Volumen V nennt man die *mittlere Massendichte*, oder einfach die *Dichte* ρ eines Stoffes.

Dichte

$$\rho = \frac{\langle M \rangle}{V}.$$

In Worten:

‘Die Dichte eines Stoffes ist seine mittlere Masse pro Volumen.’

Die nachfolgende Tabelle gibt typische Werte für die Dichte von Stoffen:

Stoff	ρ (kg/m ³)
Osmium	22.5×10^3
Gold	19.3×10^3
Eisen	7.96×10^3
Aluminium	2.7×10^3
Glas	$(2.4 - 2.8) \times 10^3$
Knochen	$(1.7 - 2) \times 10^3$
DNA	$(1.7 - 1.8) \times 10^3$
Chromatin	1.4×10^3
Proteine	$(1.2 - 1.4) \times 10^3$
Zellorganelle (Chloroplasten, Mitochondrien, etc.)	$(1.1 - 1.2) \times 10^3$
Tierische Zellen, Hefen und Bakterien	$(1.04 - 1.1) \times 10^3$
Meerwasser	1.025×10^3
Wasser	1.00×10^3
Ethanol	0.806×10^3
Eichenholz	$(0.6 - 0.9) \times 10^3$
Luft	1.293
Wasserdampf (100°C)	0.6

Die Dichte eines Stoffes spielt eine grosse Rolle bei der Sedimentation von Teilchen in Flüssigkeiten unter dem Einfluss der Schwerkraft, wie wir in Kapitel 15.8 sehen werden.

15.8 Auftrieb und das archimedische Prinzip

Eine Variante des vorangegangenen Ergebnisses des höhenabhängigen Drucks ist das sogenannte archimedische Prinzip, das den Auftrieb eines Körpers in einer Flüssigkeit beschreibt (siehe Abb. 15.4). Ein Körper der Dichte ρ_K ist in ein Medium (eine Flüssigkeit oder ein Gas) der Dichte ρ_M eingetaucht. Gemäss unserem obigen Ergebnis ist die Differenz der Druckkräfte, die auf den Körper von oben und von unten einwirken, durch

$$F_A = F(h) - F(h + dh) = g\rho_M Ah = m_M g.$$

gegeben, wobei m_M die Masse des durch den Körper verdrängten Wassers ist. Die Kraft F_A nennt man die *Auftriebskraft*, denn sie wirkt immer nach oben.

Archimedisches Prinzip

Die auf einen Körper wirkende Auftriebskraft ist gleich der Gewichtskraft der von ihm verdrängten Flüssigkeits- bzw. Gasmenge.

Die Gewichtskraft F_G , die den Körper nach unten zieht, ist

$$F_G = -g\rho_K Ah.$$

Die resultierende Gesamtkraft ist damit

$$F_{\text{tot}} = g\rho_M Ah - g\rho_K Ah = g(\rho_M - \rho_K)V.$$

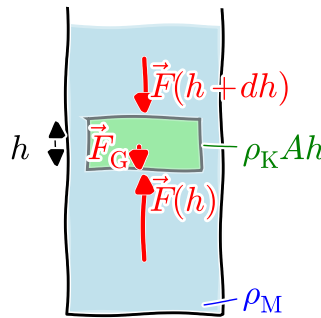


Abbildung 15.4: Kräftebilanz an einem Körper der Dichte ρ_K , der Querschnittsfläche A und der Höhe h , der in ein Medium der Dichte ρ_M eingetaucht ist. Der Auftriebskraft $\vec{F}(h) - \vec{F}(h + dh)$ wirkt die Gewichtskraft \vec{F}_G entgegen.

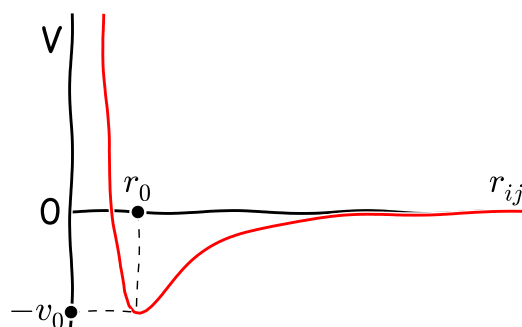
Dabei ist $V = Ah$ das Volumen des Körpers.

Taucht man einen Körper in eine Flüssigkeit oder ein Gas ein, so können demnach drei verschiedene Fälle eintreten:

- $\rho_M = \rho_K$: in diesem Fall ist die resultierende Kraft auf den Körper Null, das heißt er schwebt im Medium.
- $\rho_M > \rho_K$: in diesem Fall ist die resultierende Kraft positiv, also nach oben gerichtet. Der Körper steigt im Medium nach oben. Ist der Körper im Wasser und erreicht die Oberfläche, dann schwimmt er auf der Oberfläche.
- $\rho_M < \rho_K$: in diesem Fall ist die resultierende Kraft negativ, also nach unten gerichtet. Der Körper sinkt im Medium ab, er *sedimentiert*.

15.9 Das Kondensieren einer Flüssigkeit und Strukturbildung in der Natur

Ein etwas schwierigeres Problem der statistischen Mechanik ist es qualitativ zu verstehen, wie es zum Verdampfen einer Flüssigkeit kommt. In der Mechanik hatten wir gesehen, wie Wechselwirkungspotentiale $V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$ mit den Kräften zwischen Teilchen zusammen hängen. Die Abbildung zeigt ein typisches Wechselwirkungspotential zwischen zwei Teilchen.



Wenn $r > r_0$ ist, nimmt die Energie eines Molekülpaars ab, wenn die Moleküle näher zusammen kommen, weil sie sich gegenseitig anziehen. Wenn sie sich jedoch zu nahe kommen ($r < r_0$), dann stoßen Sie sich gegenseitig ab. Der Abstand r_0 ist der Gleichgewichtsabstand der Moleküle, bei dem sich die anziehenden und die abstossenden Kräfte genau ausgleichen. Dort hat das Potential den Minimalwert $-v_0$. Das ist, grob gesprochen, das Verhalten von Molekülen.

Nun betrachten wir ein grosses Ensemble von solchen Molekülen und interessieren uns dafür, wie sie sich im Raum anordnen. Die Antwort gibt uns wieder der Boltzmann-Faktor (15.3) mit der potentiellen Energie. Die gesamte potentielle Energie des Ensembles ist [siehe (7.6)]

$$E_{\text{pot}} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N V(r_{ij}).$$

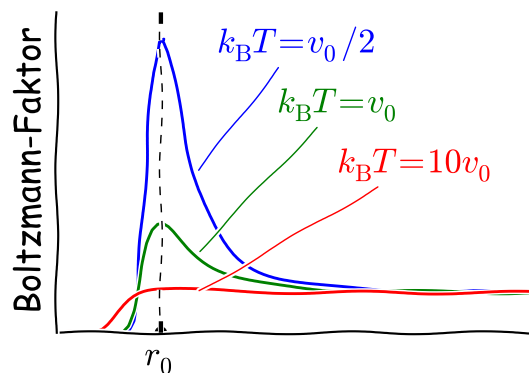
Der Einfachheit halber haben wir hier die Bezeichnung $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ verwendet. Die Summe läuft über alle Molekülpaare. Der entsprechende Boltzmann-Faktor ist daher

$$\text{prob}(\mu_r) = \text{prob}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \propto \exp \left(- \frac{\sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N V(r_{ij})}{2k_B T} \right). \quad (15.5)$$

Die Summe im Exponenten führt dazu, dass der gesamte Faktor als Produkt von Einzelfaktoren geschrieben werden kann. Betrachten wir das Verhalten eines einzelnen Faktors für das Molekülpaar ij , also

$$\exp \left(- \frac{V(r_{ij})}{k_B T} \right)$$

etwas genauer. Die charakteristische Energieskala des Wechselwirkungspotentials ist die Energie v_0 . Für Temperaturen, bei denen $k_B T \gg v_0$ ist die Verteilungsfunktion für $r > r_0$ praktisch flach. Das liegt daran, dass der Exponent immer sehr klein ist, so dass die Exponentialfunktion praktisch überall Eins ergibt. Für $r < r_0$ ist sie Null, weil dort das Potential immer viel grösser als die Temperatur wird. Das bedeutet, dass sich die zwei betrachteten Moleküle mit gleicher Wahrscheinlichkeit in beliebigem Abstand befinden können, die gegenseitige Abstossung verhindert jedoch, dass sie zu nahe zusammen kommen. Das ist das charakteristische Verhalten eines Gases. Senken wir die Temperatur jedoch in den Bereich, wo $k_B T \sim v_0$, so ergibt sich bereits eine schwache Tendenz, dass sich das Molekülpaar bevorzugt im Abstand r_0 zueinander befindet.



Je stärker man die Temperatur unter diesen Bereich senkt, desto höher wird das Maximum der Wahrscheinlichkeitsverteilung bei r_0 . Die Moleküle kondensieren in die flüssige Phase, wo sie sich

in der Nähe des Gleichgewichtsabstandes zueinander aufhalten. Je tiefer die Temperatur wird, desto schärfer wird das Maximum der Wahrscheinlichkeitsverteilung, sodass sich immer weniger Moleküle in der Gasphase befinden.

Eine exaktere Beschreibung dieses Vorgangs erfordert einerseits die genaue Bestimmung des Wechselwirkungspotentials. Theoretisch könnte das aus einer quantenmechanischen Rechnung kommen, oder experimentell aus Messungen. Hat man dieses Potential, muss man andererseits die Funktion (15.5) genau untersuchen. Es mag angesichts einer so einfachen Funktion überraschend sein, dass diese Untersuchung *enorm kompliziert* ist. Das liegt an der riesigen Zahl von Ortskoordinaten. Dennoch ist diese Funktion gerade auch in der Biologie höchst interessant. In dieser einen Formel (15.5) müssen alle Details darüber enthalten sein, wie sich Atome zusammenfinden um Moleküle zu bilden, wie sich Moleküle zusammenfinden um Makromoleküle zu bilden, wie sich Makromoleküle geometrisch im Raum anordnen, um funktionale Einheiten zu formen, und wie die Temperatur diese Prozesse beeinflusst. Hier ist es, wo Leben aus dem Mikrokosmos entsteht, und die Natur führt uns die Vielfalt dieser Funktion täglich vor Augen.