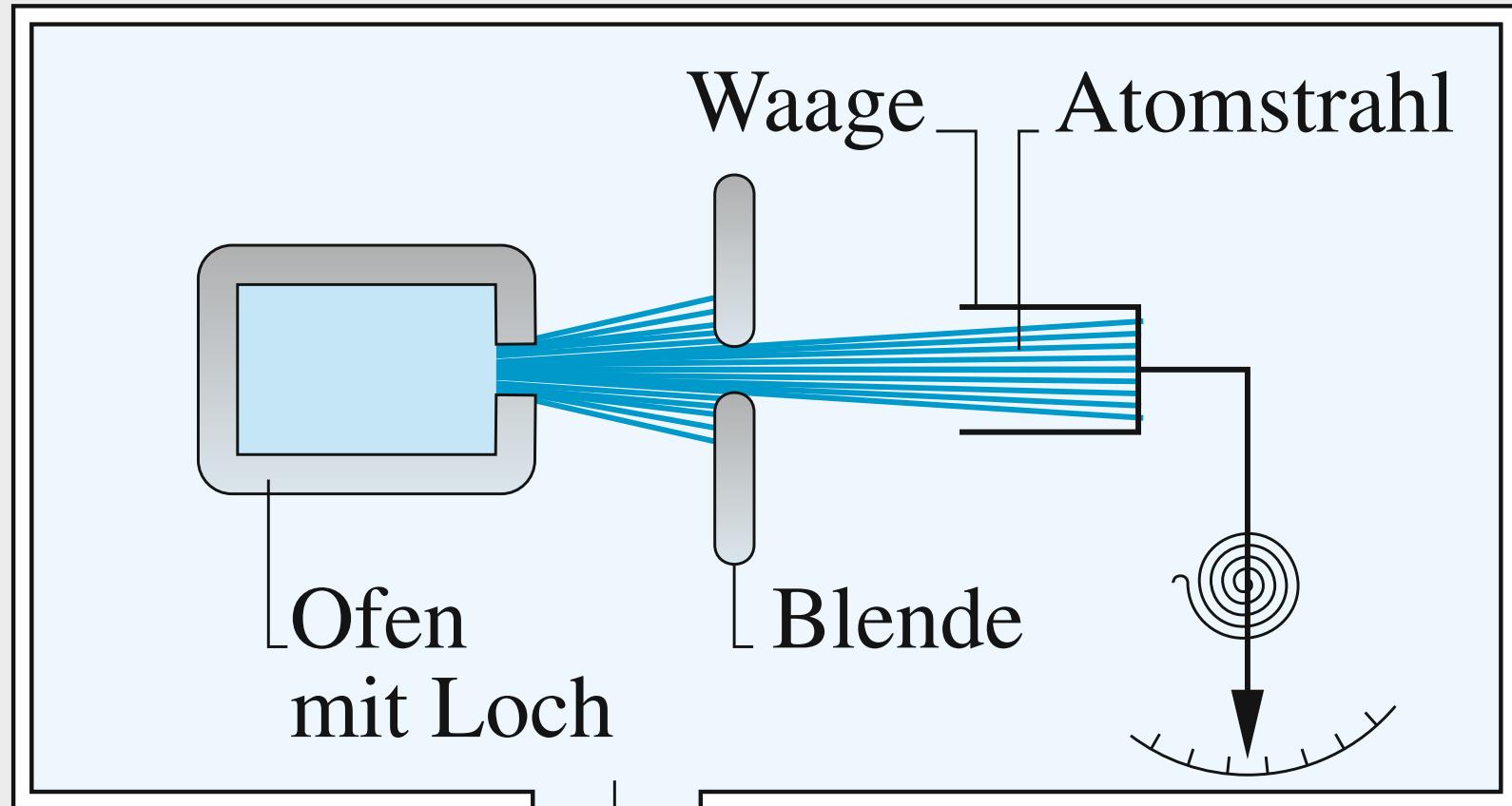


Vorlesung 3

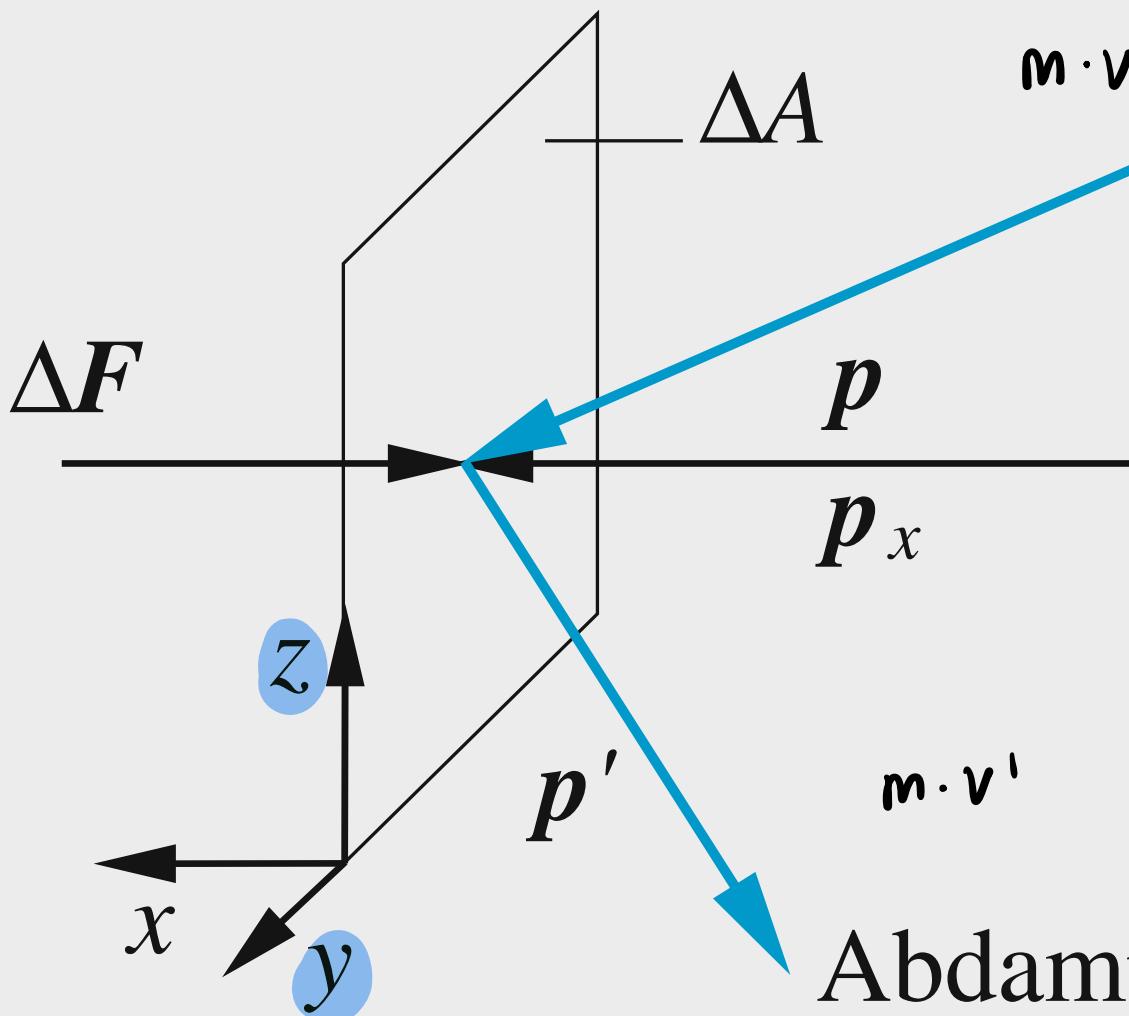


zur Vakuumpumpe

Δt : Zeitintervall treffen SN Nukleile auf Wordstück ΔA

$1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \Delta E \cdot \Delta A$

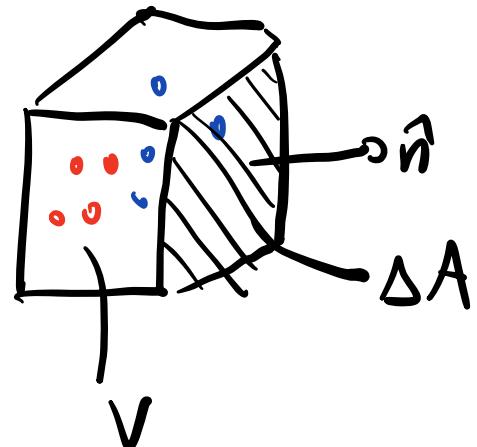
$$\text{Es gilt: } \frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{\Delta p}{\Delta t \cdot \Delta A}$$



Wieviel Stoß gilt es pro Zeitintervall Δt ?

dN

$$\# \text{ Moleküle pro Volumeneinheit} : n = \frac{dn}{dV} \quad [n] = m^{-3}$$



Vereinfachte Annahme: Hälfte der Moleküle sind auf die Wand zu bewegen mit gleicher v_x auf die Wand zu

Teilstrom: $\Delta I = j \cdot \Delta \tilde{A} = \left(\frac{n}{2}\right) v_x \cdot \Delta A$

↳ $\Delta \tilde{A} \approx \hat{n} \cdot \Delta A$

Einschub: Strom & Stromdichte

Strom \cong pro Zeiteinheit ab-/zugebende Menge

Menge = Volumen, Masse, Energie, ...

z.B. Volumestrom $[I_{Vol}] = m^3 \cdot s^{-1}$

Massenstrom $[I_{Masse}] = kg \cdot s^{-1}$ $I_{Masse} = \rho \cdot I_{Vol}$

Teilkosten $[I_{Teil}] = s^{-1}$ $I_{Teil} = n \cdot I_{Vol}$

(in Volumen dargestellte
Teilkosten)

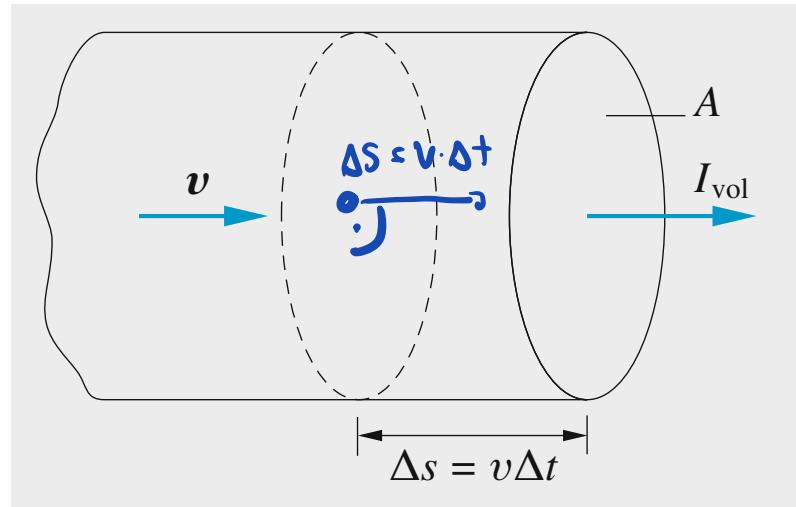
→ genauer: Strom $\hat{=}$ pro Zeiteinheit durch vorliegende
Querschnittsfläche hindurchgehende
Menge

Einfachster Fall:

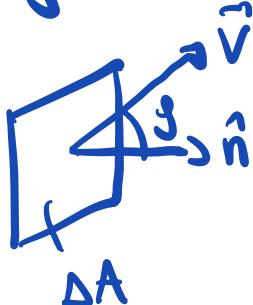
$$\Delta V \approx A \cdot \Delta s = A \cdot v \cdot \Delta t$$

$\hookrightarrow \lim_{\substack{\Delta V \rightarrow 0 \\ \Delta t \rightarrow 0}} \frac{\Delta V}{\Delta t} \approx A \cdot v$

$$I = \frac{dV}{dt} = A \cdot v$$

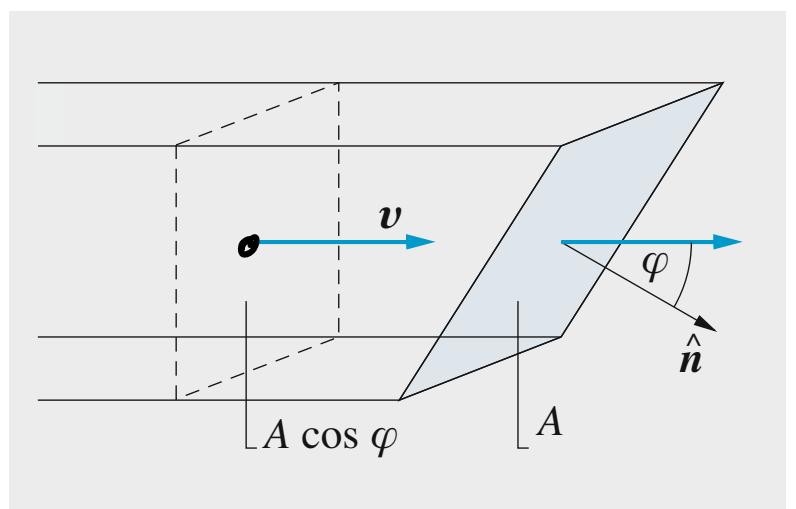


Allg. Fall:



$$\begin{aligned} I_{vol} &\approx A \cdot v \cdot \cos \vartheta \\ &= A \cdot (\vec{v} \cdot \hat{n}) \\ &= \vec{A} \cdot \vec{v} \end{aligned}$$

$\uparrow \text{def: } \vec{A} \approx A \cdot \hat{n}$



Transf. Volumen eine Masse, Ladung, Energie

$$\hookrightarrow \text{dann } \underline{\mathbf{I}}_s (\tilde{\mathbf{A}} \cdot \rho \tilde{\mathbf{v}}) = \tilde{\mathbf{A}} \cdot \tilde{\mathbf{j}}$$

$\uparrow \rho$: Dicke

\uparrow Stromdick

$\uparrow \rho_L \cdot \text{Ladungsdick}: I_{\text{ell}}$

$\uparrow \rho_E : \mathbf{I}_{\text{Energ}}$

$$\hookrightarrow \text{zurück zum Teilchenstrom: } \Delta \underline{\mathbf{I}} = \tilde{\mathbf{j}} \cdot \Delta \tilde{\mathbf{A}} = \left(\frac{n}{2}\right) v_x \cdot \Delta A$$

$$\text{Sekule Stoße: } \Delta \underline{\mathbf{z}} = \Delta \underline{\mathbf{I}} \cdot \Delta t = \left(\frac{n}{2}\right) v_x \cdot \Delta A \cdot \Delta t$$

$$\hookrightarrow m \cdot v_x \text{ per } \xrightarrow{\text{Molek\"ol}} \Delta p = \Delta \underline{\mathbf{z}} \cdot m \cdot v_x = \left(\frac{n}{2}\right) m v_x^2 \cdot \Delta A \cdot \Delta t$$

\uparrow Gesamtimpulsübertrag

$$\hookrightarrow \text{Durch mit } \rho_g = \frac{\Delta p}{\Delta x} = \left(\frac{n}{2}\right) m v_x^2 \approx m \cdot v_x \cdot j_x$$

$$\Delta t \cdot \Delta A$$

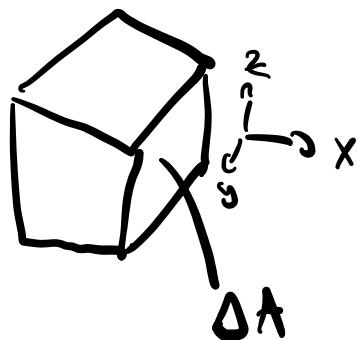
↑
 ΔF

$$j_x = \left(\frac{n}{2}\right) v_x$$

Um Wahrheit komplizierter:

(1) Alle Teile haben gleiche v_x

(2) v_g, v_z sind nicht



v_x folgt gesetzl. Verteilung $p(v_x)$

$$n = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dn(v_x)}{dv_x} dv_x = \int_{-\infty}^{\infty} n p(v_x) dv_x$$

$j_x \rightarrow dj_x(v_x)$ differenzieller Ausdruck

$$v_x \cdot dn(v_x) \approx v_x \frac{dn(v_x)}{dv_x} dv_x$$

$$\rho_a \rightarrow d\rho_a = m \cdot v_x \cdot dj_x(v_x)$$

$$\approx m \cdot v_x^2 \frac{dn}{dv_x} dv_x$$

↓

$$\rho_a = \int_0^{+\infty} m \cdot v_x^2 \frac{dn}{dv_x} dv_x = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} m v_x^2 n \cdot p(v_x) dv_x$$

Vertikalspalte

$$\left(\frac{n \cdot m}{2} \cdot \overline{v_x^2} \right) (!)$$

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{\infty} x \cdot f(x) dx \quad \text{oder allg. } g(x) = x^2$$

$$\hookrightarrow \overline{g(x)} = \int_{-\infty}^{\infty} g(x) f(x) dx$$

$$p_a = \frac{n \cdot m}{2} \cdot \overline{v_x^2} \quad \rightarrow \text{berücksichtigt nur Druck / Impuls der aufstellenden Teilchen, aber Impulserhaltung gilt von } m v_x \rightarrow -m v_x$$

$\hookrightarrow 2 \cdot p_a !$

Totaler Druck:

$$\rho = n \cdot m \overline{v_x^2}$$

Kin. Energie der Teilchen: $E_{kin} = \frac{m}{2} v^2 = \frac{m}{2} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$

\hookrightarrow Gleichverteilung auf alle Raumrichtungen

$$\hookrightarrow \frac{m}{2} \overline{v_x^2} = \frac{1}{3} \overline{E_{kin}} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\rho = \frac{2}{3} n \overline{E_{kin}}}$$

ii)

Durch idealen Gas
nicht mittl. kin. Energie
 $\overline{E_{kin}}$

$$\hookrightarrow \rho \cdot V = \frac{2}{3} n V \overline{E_{kin}} = \frac{2}{3} N \overline{E_{kin}}$$

\uparrow
gesamtanzahl Teilchen

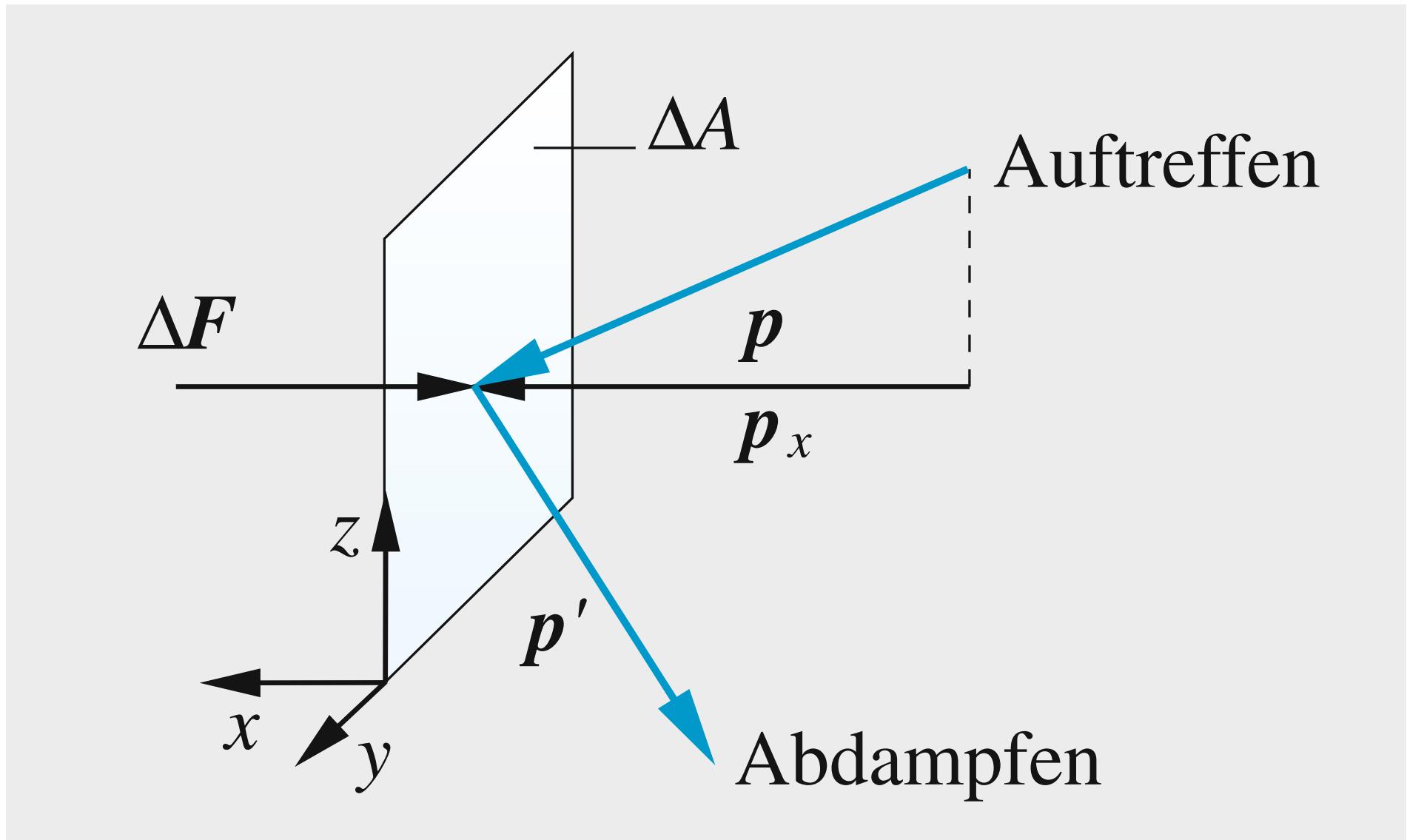
z.B. $N = \# \text{ Teil} \cdot N_A$

z.B. 1 mol Teilchen gilt:

$$\rho \cdot V = \frac{2}{3} N_A \cdot \overline{E_{kin}} = R \cdot T$$

\uparrow
Allg. Gesetz

$$\rightarrow N_A \cdot \bar{E}_{ki} = \frac{3}{2} RT$$



$$\rightarrow N_A \cdot \bar{E}_{kin} = \frac{3}{2} RT !$$

Pro Molekül ergibt sich folg. mittlere Energie der Translations-

$$\bar{E}_{kin} = \frac{m}{2} \bar{V^2} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T = \frac{3}{2} kT$$

\uparrow Boltzmann-Konstante

$$k = 1.380 \dots \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

Pro Freiheitsgrad ($x_{1g,2}$ -Rücks.)

$$\frac{m}{2} \bar{V_x^2} = \frac{m}{2} \bar{V_g^2} = \frac{m}{2} \bar{V_t^2} = \frac{1}{2} kT$$

Satz über Summe von Partialdrücken:

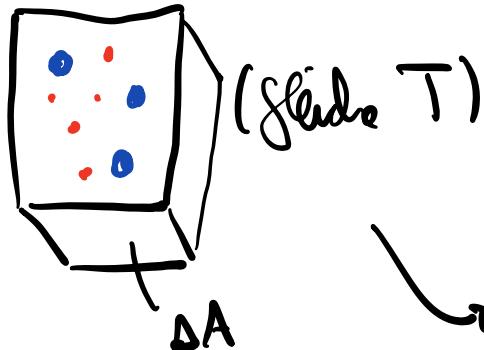
↓ Pmt Gas 2

·

·

Zwei ideale Gase als Mischtg.: $p = p_1 + p_2$

↑ Ord Gas 1



Dalton-Gesetz

→ Stöße auf Wand addieren sich $\hat{=}$ Drücke addieren sich

$$\text{Es gilt weiter: } p = \frac{2}{3} n_1 \overline{E_{kin}} + \frac{2}{3} n_2 \overline{E_{kin}}$$

$$\uparrow \quad \uparrow$$

im therm. SS

$$= \overline{E_{kin}}$$

$$= \frac{2}{3} (n_1 + n_2) \overline{E_{kin}} = \underbrace{\frac{2}{3} (n_1 + n_2)}_n kT$$

Brownische Bewegung: Mittlere Geschw.

$$v_{rms} = \sqrt{\bar{v^2}} = \sqrt{\frac{2\bar{E}_{kin}}{m}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

$$v_{rms} \approx |\bar{v}| = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$$

↗ lehrt unabh. zur
 mittlerer Geschwindigkeit

$$= \sqrt{\frac{8kT}{3m}}$$

↗ Herleitung in Tutorium

\int_s	$ \bar{v} $ (m/s)
H ₂	1694
N ₂	453
Cl ₂	302

bei $T \approx 273\text{ K}$

3. Innere Energie

- Freiheitsgrad
- Äquipartitionssatz
- Maxwell-Boltzmann Verteilung

Innere Energie \approx Gesamte Energie aus Wärmebewegung
von Molekülen \rightarrow soviel kin.
wie
pot. Energie

Einatomige Sphäre:

$$U = E_{\text{kin}} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} N k T$$

(N-Atome)

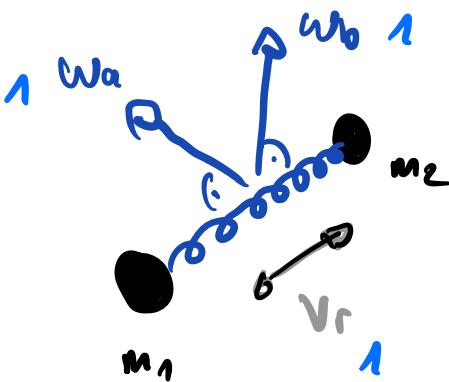
\hookrightarrow jeder translati. Freiheitsgrad (x_1, y_1, z_1)

erhält gleiche mittlere Energie

$$L_s \text{ pro Atom} \quad \frac{1}{2} kT$$

\Rightarrow Äquipartitionsgesetz / Gleichverl. ges. 3 FS

Zweiatomige Säure



Molekül mit 2 Massen

L_s chrt. aneinander gebunden

\Rightarrow Gleichverl. sagt besagt: jede Teilheitung erhält gleiche Energieanteil

- 3 Translation SP (x, y, z)
- 2 Rotationen mit Drehachsen a, b

- 1 Schwingung aufg. Verbindungsstöße
-
- 6 FS

$$\overline{E}_{\text{kin}} \approx 6 \cdot \frac{1}{2} kT \approx 3kT$$

Transl. SP: $\overline{E}_{\text{kin,SP}} = \frac{3}{2} kT \quad (\propto \frac{m}{2} \overline{v_s^2})$

Rotations um a,b: $\overline{E}_{\text{kin,rot}} = kT \quad (\propto \frac{1}{2} \Theta \overline{w_a^2} + \frac{1}{2} \Theta \overline{w_b^2})$

Schwingg. Vib: $\overline{E}_{\text{kin,s}} = \frac{1}{2} kT$

↳ Schwingg.: enthält im zeitl. Mittel genausoviel pot. Energie wie kin. Energie (Physik 1)

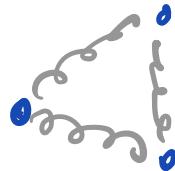
↳ $\overline{E}_s = \overline{E}_{\text{kin,s}} + \overline{E}_{\text{pot,s}} = kT$

$$\Rightarrow U = \frac{7}{2} N k T \rightarrow \text{diese Wärme wird im erweiterten (häufig) } \sim Q T !$$

↑ $\#$ Sämtliche Moleküle

Allgem. $U = \frac{\Sigma}{2} N k T$ mit $r = \#$ Freiheitsgrade

$$r = f_f + f_{\text{rot}} + 2f_s$$

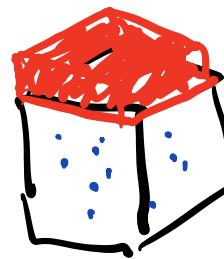


(S-Alanippe): $f_f = 3$ $f_{\text{rot}} = 3$
 $f_s = 3$

$$\hookrightarrow r = 12 \rightarrow U = 6 N k T$$

Spec. Wärme bei $V = \text{const.}$:

$$U \xrightarrow{?} Q$$



innere Energie

Wärme

↳ Führen das Wärme ΔQ zu, erhöhen
wie die innere Energie um den gleichen Betrag

$$\Delta U = \Delta Q = m c_v \Delta T$$

(außer es gäbe noch andere Energiewege, z.B. mech. Arbeit
gegen äußeren Druck durch Expansion gel. Wind)

↳ Um insbes. Arbeit gegen äußeren Druck
auszuschließen $\rightarrow \Delta V = 0$ (isochore Prozess)

- Spz. Wärmekapazität C_V
↳ dd. pro Masse einheit
- C_V pro Mol $C_V \rightarrow U = \frac{1}{2} N_A kT \approx \frac{1}{2} RT$
n) Molwärme
 $= C_V T$

nicht $C_V = \frac{1}{2} R \approx \frac{1}{2} \cdot 8.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

→ Molwärme null irgendein Wert (Stoffabhängig ist)
Sondern für ideale Gase \sim Freiheitsgrade r

Edelgase: (1 Atomig)
 $\text{He}, \text{Ne}, \text{Ar}, \dots$

$$C_V = \frac{3}{2} R$$

gut erfüllt!

(2 Atoms)

H₂, N₂, O₂, ...

$$C_V = \frac{7}{2} R$$

aber nicht für zweiatmige

Säure

(3 Atoms)

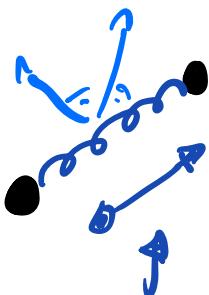
H₂O, NO₂, ...

$$C_V = \frac{12}{2} R$$

$$C_V = \frac{5}{2} R$$

???

QM:



→ Schwingungsfelderbrücke
nicht ausgenutzt!

$$E_n = n \hbar \nu$$

↓ ganze Zahl

Schwingfrequenz

$$\hbar = 6.626075 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

Planck'sche Wirkungsquand

Nur ganz rationale Anregungen von
n erlaubt

Molekülen

$$\hbar\nu \approx 0.1 \text{ eV}$$

Thermisch durch Strahlung bei $T = 300 \text{ K}$

$$\text{energetisch } k \cdot 300 \text{ K} \approx 0.025 \text{ eV}$$

↳ Konsequenz der QM! direkt beobachtbar

Maxwell-Boltzmann ver.

$$\uparrow P(v) dv = \left(\frac{2\pi k T}{m} \right)^{3/2} e^{-v^2 m / (2kT)} 4\pi v^2 dv$$