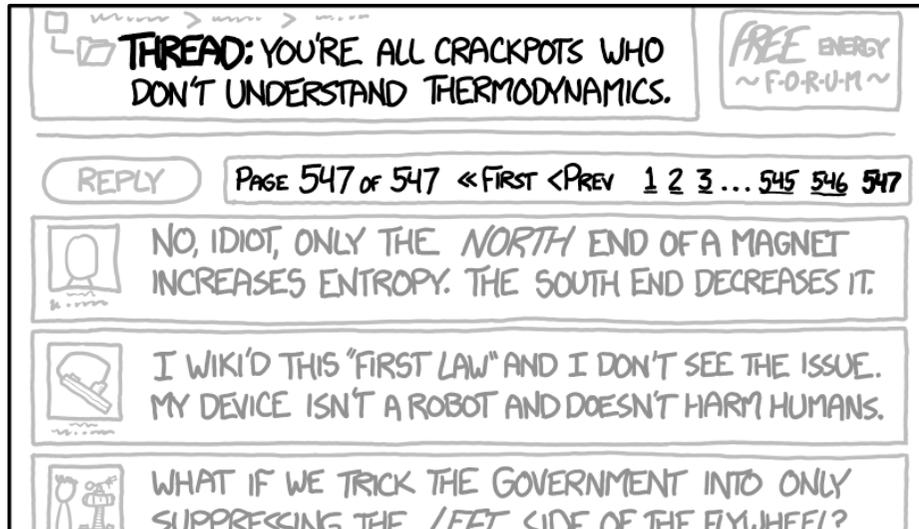


# Thermodynamik & statistische Physik

Physik 1 für Chemiker und Biologen

11. Vorlesung



IRONICALLY, THE ARGUMENT I STARTED ON A PERPETUAL MOTION FORUM IN 2004 SHOWS NO SIGNS OF SLOWING DOWN.

<https://xkcd.com/1166/>

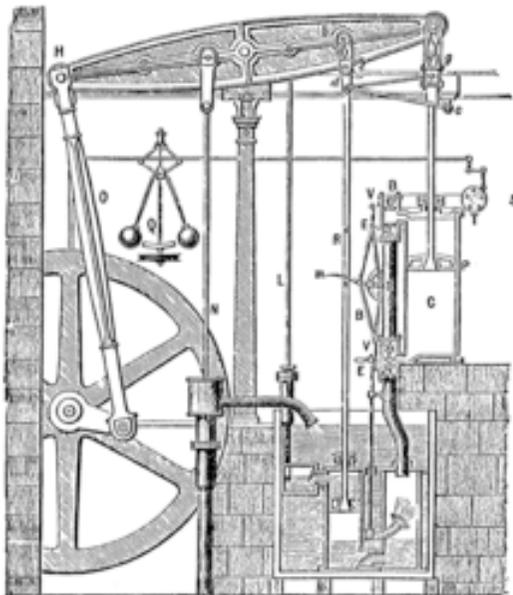
Heute: Thermodynamik & statistische Physik

- 0. Hauptsatz
- Temperaturskalen & Absoluter Nullpunkt
- Ideales Gas
- 1. Hauptsatz & Energieerhaltung
- 2. Hauptsatz & Entropie

# Thermodynamik & statistische Mechanik

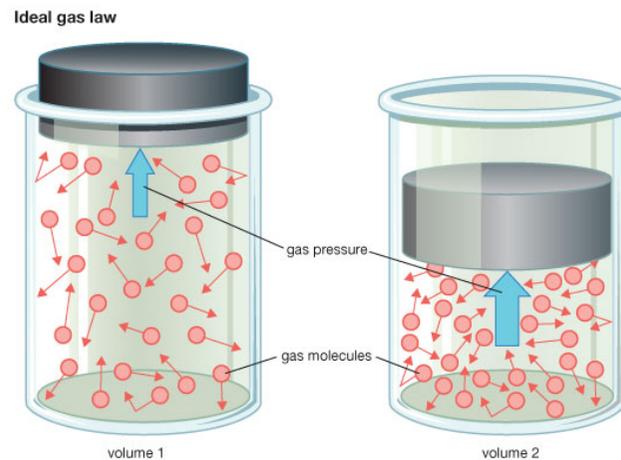
**Thermodynamik** betrachtet Stoffe als Kontinuum und beschreibt Systeme mit **makroskopischen Zustandsgrößen: Druck  $p$ , Volumen  $V$ , Temperatur  $T$**

**Statistische Mechanik** geht von einer mikroskopischen Betrachtung der Teilchen aus und beschreibt sie mit statistischen Methoden.



[https://en.wikipedia.org/wiki/James\\_Watt](https://en.wikipedia.org/wiki/James_Watt)

Dampfmaschine nach James Watt, 1766



© 2011 Encyclopædia Britannica, Inc.

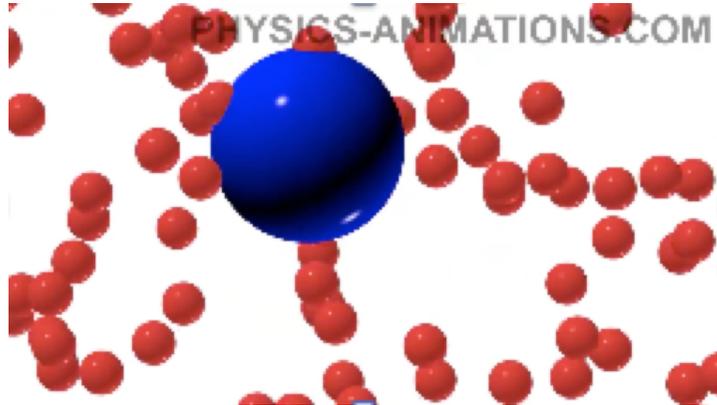
<http://www.britannica.com/science/perfect-gas-law>

Experiment:  
Rüttelmaschine  
als Gasmodell

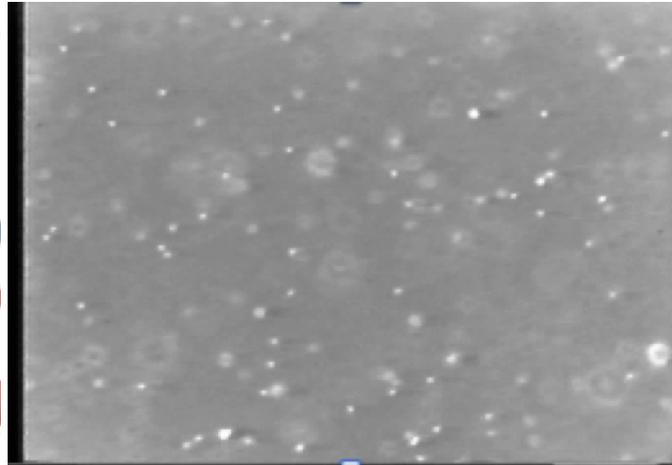
# Statistische Mechanik in der Biologie

„Swimming in molasses, walking in a hurricane“

Dean Astumian



Animation: Brownsche Dynamik  
<http://physics-animations.com/>

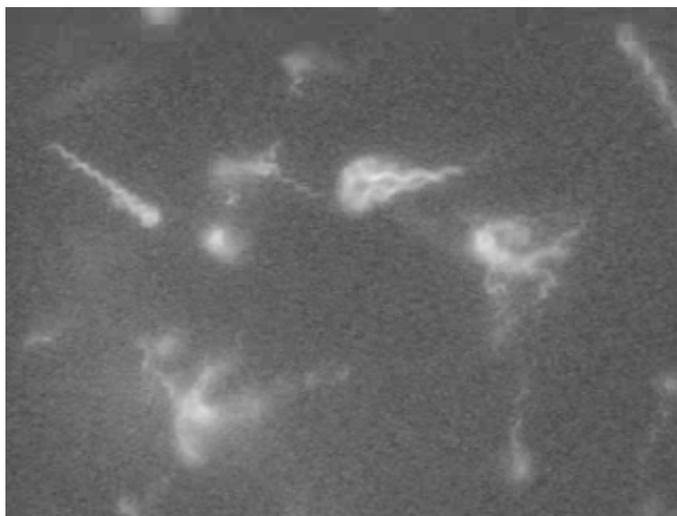


Brownsche Molekularbewegung  
(Howard Berg Lab, Harvard)



[https://de.wikipedia.org/wiki/Datei:Robert\\_brown\\_botaniker.jpg](https://de.wikipedia.org/wiki/Datei:Robert_brown_botaniker.jpg)

Robert Brown  
(1773-1858)



Schwimmende E. coli Bakterien  
(Howard Berg Lab, Harvard)

Experiment: Rüttel-  
tisch als Modell für  
Brownsche  
Bewegung

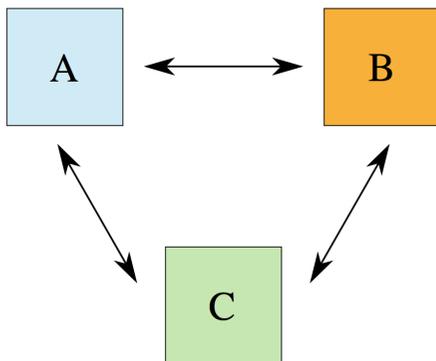
Experiment:  
Brownsche  
Bewegung im  
Mikroskop

# Temperatur und der 0. Hauptsatz

**Wärme** ist ungeordnete Molekühlbewegung. **Wärmeenergie** ist kinetische Energie dieser Bewegung. **Temperatur** ist ein lineares Maß für den Mittelwert der kinetischen Energie der ungeordneten Molekühlbewegung.

## 0. Hauptsatz der Thermodynamik:

Befinden sich zwei Körper im thermischen Gleichgewicht mit einem dritten, so stehen sie auch untereinander in thermischen Gleichgewicht. Sie haben in diesem Fall die gleiche Temperatur.



„Es gibt (ein) Thermometer“

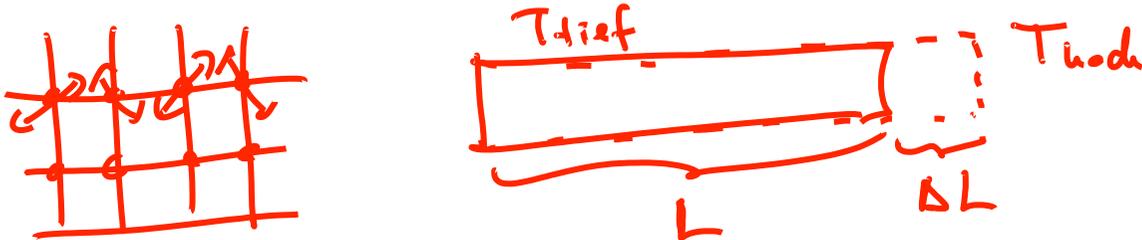
[https://de.wikipedia.org/wiki/Datei:Nullter\\_Hauptsatz\\_der\\_Thermodynamik.svg](https://de.wikipedia.org/wiki/Datei:Nullter_Hauptsatz_der_Thermodynamik.svg)

Viele Eigenschaften können von der Temperatur abhängen (z.B. Leitfähigkeit, Volumen, Länge, Farbe, etc.) und zur Temperaturmessung dienen.

# Thermische Ausdehnung: Längenausdehnung

Längenausdehnung: Rohre mit Wasserdampf

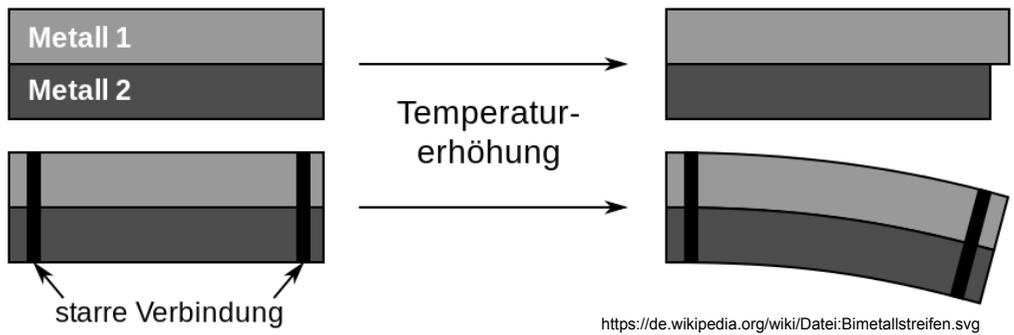
Längenausdehnung: „Bolzensprenger“



$$\frac{\Delta L}{L} = \alpha \cdot \Delta T \quad \Delta T = T_{hoch} - T_{tief}$$

$\alpha$  = thermische Längenausdehnungskoeffizient

Material	$\alpha$ ( $10^{-6} / ^\circ\text{C}$ )
Eis (0 °C)	51
Aluminium	23
Kupfer	17
Stahl	11
Diamant	1,2
Invar	0,7



Längenausdehnung: Bimetallschalter

# Thermische Ausdehnung: Volumenausdehnung

$$\frac{\Delta V}{V} = \beta \cdot \Delta T$$

$\beta =$  thermischer Volumen-  
ausdehnungskoeffizient

„Anomalie des Wassers“

→ Bei 4°C größte Dichte

Material	$\beta$ ( $10^{-3} / ^\circ\text{C}$ )
Aceton	1,46
Ethanol	1,40
Mineralöl	0,7
Quecksilber	0,18
Wasser (bei 0°C)	-0,068
Wasser (bei 100°C)	0,782

Volumenausdehnung: Flüssigkeitsthermometer  
(Wasser und Ethanol)

# Celsius Temperaturskala

Zum Festlegen einer Temperaturskala benötigt man zwei Temperatur-Referenzpunkte und eine Einteilung in Untereinheiten

Celsius nutzte *kochendes Wasser* und *Eiswasser* als Referenzpunkte für die Temperatur

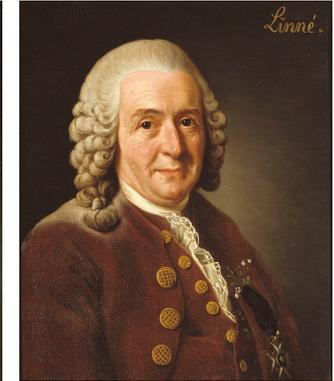
$$T_{\text{°C}} = \frac{l(T) - l(T=0^{\circ}\text{C})}{l(T=100^{\circ}\text{C}) - l(T=0^{\circ}\text{C})} \cdot 100^{\circ}\text{C}$$

$l \hat{=}$  Flüssigkeitssäule,  
Leitfähigkeit, etc.



[https://en.wikipedia.org/wiki/Anders\\_Celsius](https://en.wikipedia.org/wiki/Anders_Celsius)

Anders Celsius  
(1701-1744)



[https://de.wikipedia.org/wiki/Carl\\_von\\_Linné](https://de.wikipedia.org/wiki/Carl_von_Linné)

Carl von Linné  
(1707-1778)

# Fahrenheit Temperaturskala

Fahrenheit nutzte als Referenzpunkte:

- Salzlake-Eis-Wasser Mischung = 0 °F
- Eiswasser = 32 °F
- Körpertemperatur eines gesunden Menschen = 96 °F

$$T_C = \frac{5}{9} \left( \frac{T_F}{^\circ F} - 32 \right) ^\circ C$$

$$T_F = \frac{9}{5} \frac{T_C}{^\circ C} + 32 ^\circ F$$



[https://en.wikipedia.org/wiki/Daniel\\_Gabriel\\_Fahrenheit](https://en.wikipedia.org/wiki/Daniel_Gabriel_Fahrenheit)

Daniel Fahrenheit  
(1686–1736)

# Ideales Gas

Ein **ideales Gas** besteht aus Atomen oder Molekülen, die als *punktförmige Teilchen mit Masse* genähert werden, die sich *kräftefrei* in einem Volumen  $V$  bei einem Druck  $p$  und einer Temperatur  $T$  aufhalten und *nur durch Stöße miteinander wechselwirken*.

Zustandsgleichung des idealen Gases:

$$pV = Nk_B T$$

$k_B$  = Boltzmann Konstante  
=  $1,381 \cdot 10^{-23}$  J/K  
 $N$  = Anzahl der Teilchen

$$N = \hat{n} \cdot N_A$$

$$pV = \hat{n} R T$$

$$N_A \hat{=} \text{Avogadro-Konstante} = 6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$$

$\hat{n}$  = Anzahl  
der Mole

$$R = N_A \cdot k_B = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$\hat{=}$  Gaskonstante

Druck im Gasmodell

# Konsequenzen aus dem idealen Gasgesetz

Das Gasgesetz wurde aus unterschiedlichen Beobachtungen entwickelt.

## Boyle-Mariotte

Boyle 1662; Mariotte 1676

$$T = \text{const.}$$

$$p \sim \frac{1}{V}$$

## Charles, 1780s

Gay-Lussac, 1802

$$p = \text{const.}$$

$$V \sim T$$

## Amontons, ca. 1700

Gay-Lussac, 1802

$$V = \text{const.}$$

$$p \sim T$$



[https://de.wikipedia.org/wiki/Robert\\_Boyle](https://de.wikipedia.org/wiki/Robert_Boyle)

Robert Boyle  
(1627-1691)



[https://en.wikipedia.org/wiki/Edme\\_Mariotte](https://en.wikipedia.org/wiki/Edme_Mariotte)

Edme  
Mariotte  
(1620-1684)



[https://en.wikipedia.org/wiki/Jacques\\_Charles](https://en.wikipedia.org/wiki/Jacques_Charles)

Jacques  
Charles  
(1746-1823)



[https://de.wikipedia.org/wiki/Joseph\\_Louis\\_Gay-Lussac](https://de.wikipedia.org/wiki/Joseph_Louis_Gay-Lussac)

Joseph  
Gay-Lussac  
(1778-1850)



[https://de.wikipedia.org/wiki/Guillaume\\_Amontons](https://de.wikipedia.org/wiki/Guillaume_Amontons)

Guillaume  
Amontons  
(1663-1705)

# Gasthermometer

Nach Amontons ist  $p \propto T$  für  $V = \text{const.}$

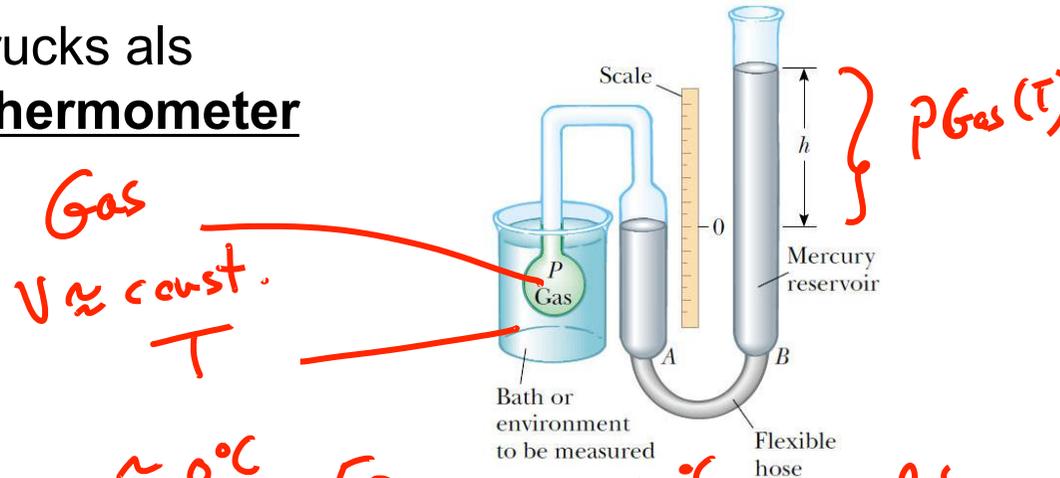
(Dies wird z.T. auch als Gesetz von Gay-Lussac bezeichnet)

Messung des Gasdrucks als  
Thermometer: Gasthermometer



[https://en.wikipedia.org/wiki/Guillaume\\_Amontons](https://en.wikipedia.org/wiki/Guillaume_Amontons)

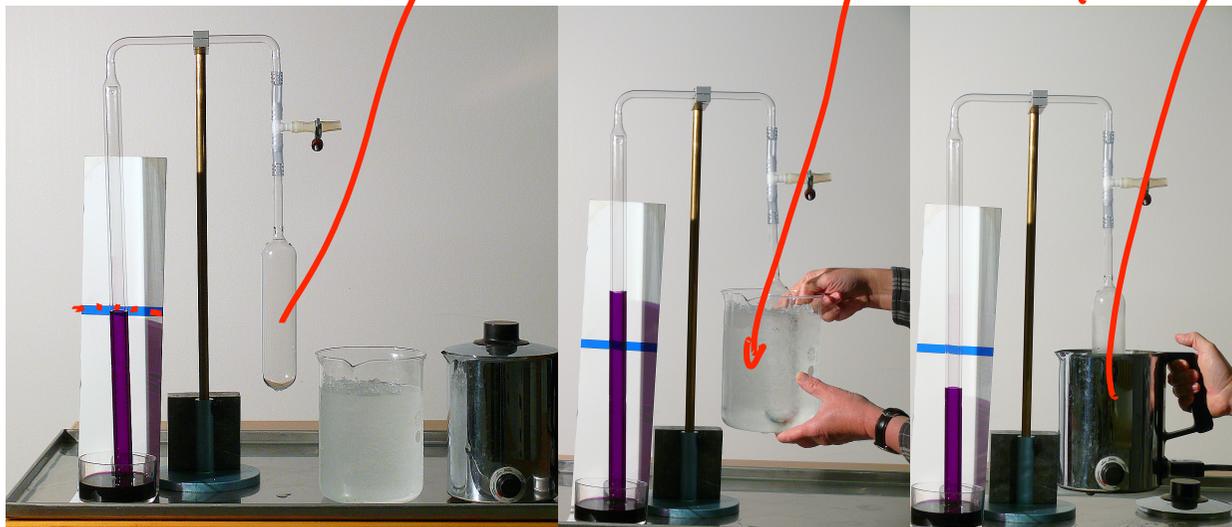
Guillaume Amontons  
(1663 - 1705)



$\approx 20^\circ\text{C}$

$\approx 0^\circ\text{C}$   
 $p \downarrow$

$\approx 100^\circ\text{C}$   
 $p \uparrow$



# Der absolute Nullpunkt und die Kelvinskala

Nach Amontons ist  $p \propto T$  für  $V = \text{const.}$

Messungen:

Kochendes Wasser:

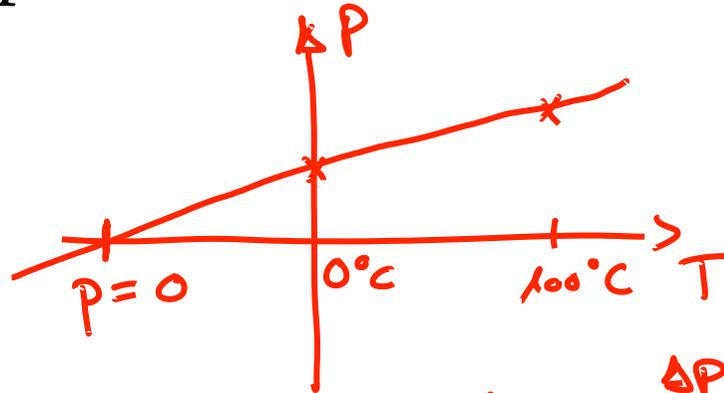
$$T = 98,4^\circ\text{C}$$

$$p = 981 \text{ hPa}$$

Eiswasser:

$$T = 0,4^\circ\text{C}$$

$$p = 726 \text{ hPa}$$



$$p = a T + p_0 \quad \text{mit} \quad a = \frac{\Delta p}{\Delta T}$$

$$p = 0 \quad \text{bei} \quad a T + p_0 = 0$$

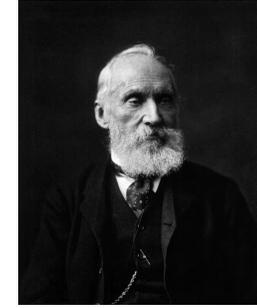
$$\Rightarrow T(p=0) = -\frac{p_0}{a} = \frac{-726 \text{ hPa} (98,4 - 0,4)^\circ\text{C}}{(981 - 726) \text{ hPa}}$$

$$= -279^\circ\text{C}$$



[https://en.wikipedia.org/wiki/Guillaume\\_Amontons](https://en.wikipedia.org/wiki/Guillaume_Amontons)

Guillaume Amontons  
(1663 - 1705)



[https://en.wikipedia.org/wiki/William\\_Thomson\\_1st\\_Baron\\_Kelvin](https://en.wikipedia.org/wiki/William_Thomson_1st_Baron_Kelvin)

William Thomson,  
1st Baron Kelvin  
(1824-1907)

Absoluter Nullpunkt:

$$-273,15^\circ\text{C} = 0 \text{ K}$$

Extrapolation zum absoluten Nullpunkt

# Kinetische Gastheorie

Der Druck eines idealen Gases erklärt sich durch Stöße der Gasteilchen mit der Wand des Behälters.

Mittlere kinetische Energie eines Gasteilchens

$$\langle E_{kin} \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

Mittlere kinetische Energie des  
idealen Gases:

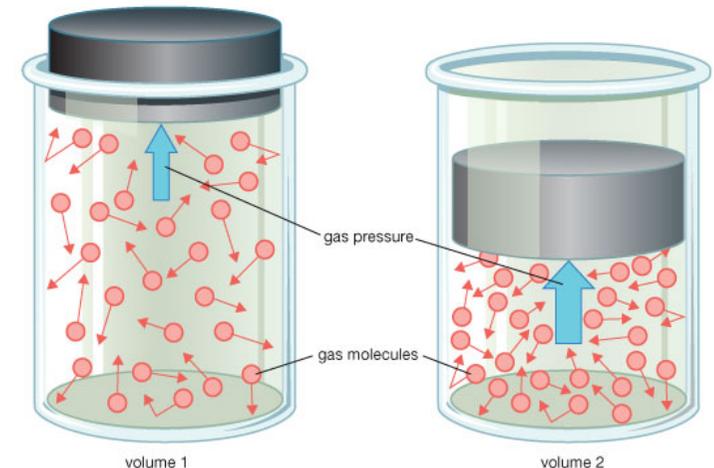
$$\langle E_{kin} \rangle = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n R T$$

Wie schnell ist ein Luftmolekül?  
 $T = 300 \text{ K}$ ;  $N_2$  hat  $m_{mol} = 28 \text{ g/mol}$

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = v_{rms} = \sqrt{\frac{3 k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3 R T}{m_{mol}}}$$

$$= \left( \frac{3 \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \cdot 300 \text{ K}}{0,028 \text{ kg/mol}} \right)^{1/2} \approx 517 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

Ideal gas law



© 2011 Encyclopædia Britannica, Inc.

<http://www.britannica.com/science/perfect-gas-law>

# Maxwell-Boltzmann Verteilung

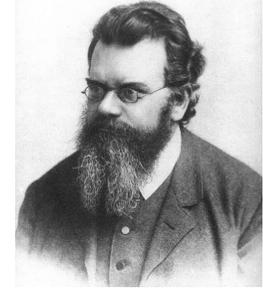
Die Geschwindigkeiten  $v$  von Gasteilchen sind statistisch verteilt und folgen der Maxwell-Boltzmann Verteilung:

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



[https://de.wikipedia.org/wiki/James\\_Clerk\\_Maxwell](https://de.wikipedia.org/wiki/James_Clerk_Maxwell)

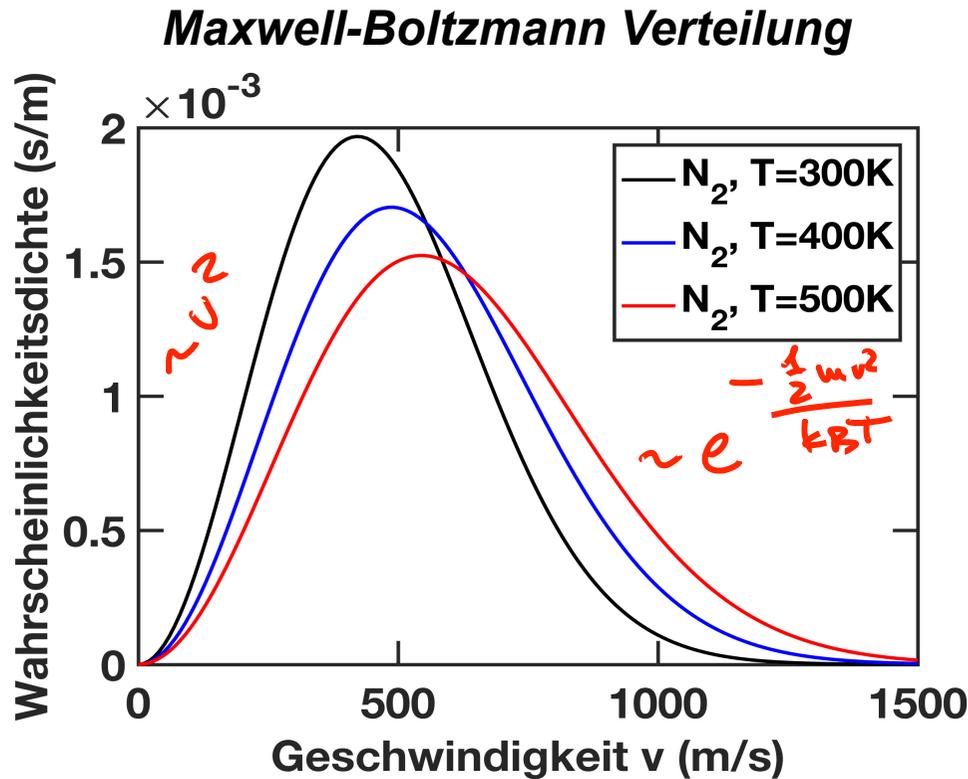
James Clerk  
Maxwell  
(1831-1879)



[https://de.wikipedia.org/wiki/Ludwig\\_Boltzmann](https://de.wikipedia.org/wiki/Ludwig_Boltzmann)

Ludwig  
Boltzmann  
(1844-1906)

Geschwindigkeits-  
verteilung Gasmodell



# Gleichverteilungssatz (Äquipartitionstheorem)

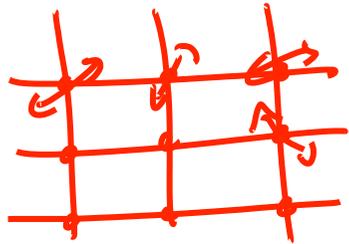
Wenn sich ein System im thermischen Gleichgewicht befindet, entfällt auf jeden Freiheitsgrad eine Energie von  $\frac{1}{2} k_B T$  pro Teilchen.

## Anwendungen: 1. Ideales Gas

$\langle E_{kin} \rangle = \frac{3}{2} N k_B T$   
Jedes Gasatom hat  
3 Freiheitsgrade:  
(x, y, z) - Bewegung

# Gleichverteilungssatz (Äquipartitionstheorem)

## Anwendungen: 2. Festkörper (Dulong-Petit)



$$\begin{aligned} \langle E_{\text{ges}} \rangle &= \langle E_{\text{kin}} \rangle + \langle E_{\text{pot}} \rangle \\ &= 6 \cdot \frac{1}{2} N k_B T = 3 N k_B T \\ &= 3 n R T \end{aligned}$$

(x, y, z) - Bewegung + (x, y, z) - Schwingung

Molare Wärmekapazität:

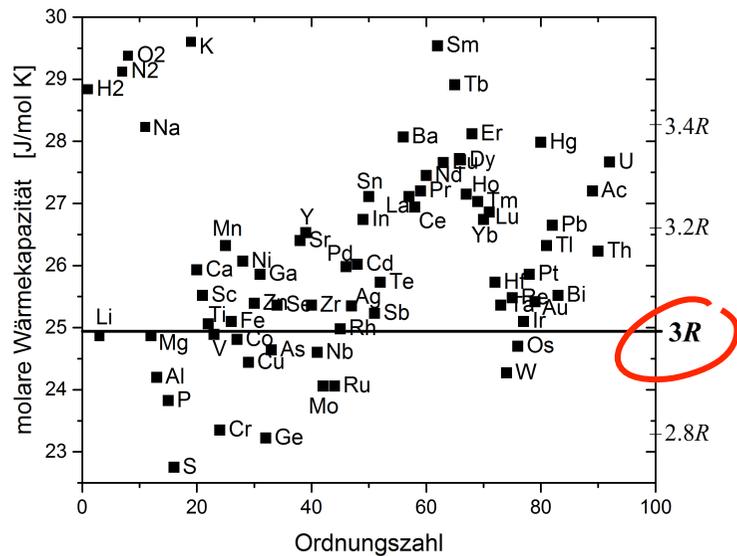
$$C_{\text{mol}} = \frac{1}{n} \left( \frac{dE_{\text{ges}}}{dT} \right)_V = 3R = 24,9 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$



[https://de.wikipedia.org/wiki/Pierre\\_Louis\\_Dulong](https://de.wikipedia.org/wiki/Pierre_Louis_Dulong)  
Pierre Louis Dulong (1785-1838)



[https://fr.wikipedia.org/wiki/Alexis\\_Th%C3%A9r%C3%A8se\\_Petit](https://fr.wikipedia.org/wiki/Alexis_Th%C3%A9r%C3%A8se_Petit)  
Alexis Thérèse Petit (1791-1820)



<https://de.wikipedia.org/wiki/Dulong-Petit-Gesetz>

# Gleichverteilungssatz (Äquipartitionstheorem)

## Anwendungen: 3. Molekulare Motoren

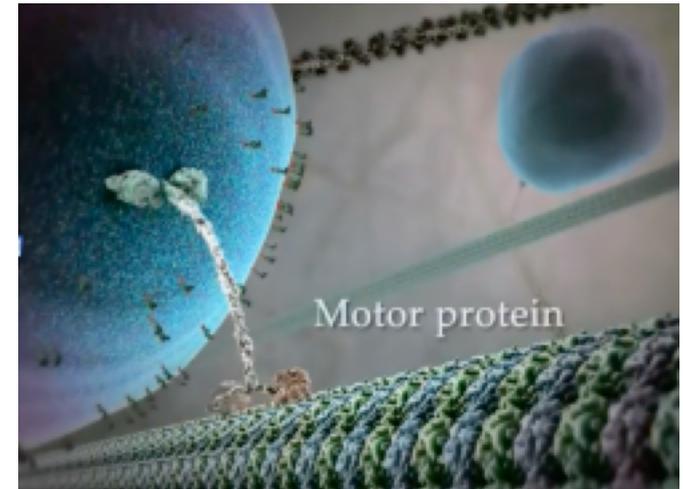
"Schrittweite"  $\Delta x \sim 1 \text{ nm}$



$$W = F \cdot \Delta x > k_B T$$

$$\Rightarrow F = \frac{W}{\Delta x} > \frac{k_B T}{\Delta x} = \frac{4 \text{ pN} \cdot \text{nm}}{1 \text{ nm}} \approx 4 \text{ pN}$$

Benötigte Kräfte im  $\sim \text{pN}$   
Bereich!



Animation: Molekularer Motor  
(XVIVO / Harvard)

# 1. Hauptsatz

Die Änderung  $\Delta U$  der inneren Energie eines Systems ist gleich der Summe der ihm netto zugeführten Wärme  $Q$  und der ihm netto zugeführten Arbeit  $W$ .

$$\Delta U = Q + W = \Delta Q + \Delta W$$



[https://de.wikipedia.org/wiki/Benjamin\\_Thompson](https://de.wikipedia.org/wiki/Benjamin_Thompson)

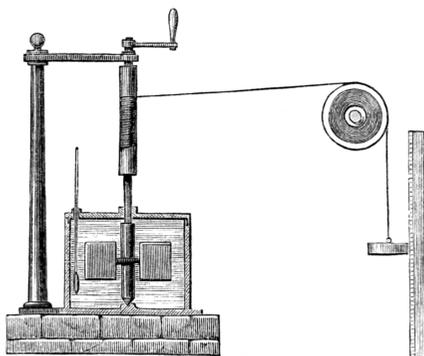
Benjamin Thompson,  
Graf Rumford  
(1753-1814)



[https://en.wikipedia.org/wiki/James\\_Prescott\\_Joule](https://en.wikipedia.org/wiki/James_Prescott_Joule)

James Joule  
(1818-1889)

$\Delta Q$   $\left\{ \begin{array}{l} > 0 \text{ Wärme wird zugeführt} \\ < 0 \text{ Wärme wird abgeführt} \end{array} \right.$   
 $\Delta W$   $\left\{ \begin{array}{l} > 0 \text{ System wird Arbeit zugeführt} \\ < 0 \text{ System verrichtet Arbeit} \end{array} \right.$



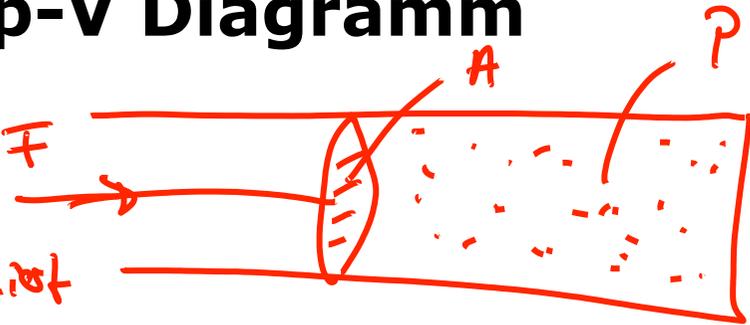
<https://de.wikipedia.org/wiki/Wärmeäquivalent>

Mechanische Wärmeäquivalent nach Joule

# Volumenarbeit und p-V Diagramm

$\Delta V > 0 \Rightarrow W < 0$  Gas expandiert  
 $\rightarrow$  verrichtet Arbeit  $\vec{F}$

$\Delta V < 0 \Rightarrow W > 0$  Gas wird komprimiert  
 $\rightarrow$  Arbeit wird am System verrichtet



$$F = p \cdot A$$

$$|dw| = |F_x| \cdot dx = p \cdot A \cdot dx = p \cdot dV$$

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV$$

Isothermer Fall ( $T = \text{const.}$ )

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV = - \int_{V_1}^{V_2} n \frac{RT}{V} \cdot dV$$

$$= n RT \ln \left( \frac{V_1}{V_2} \right)$$

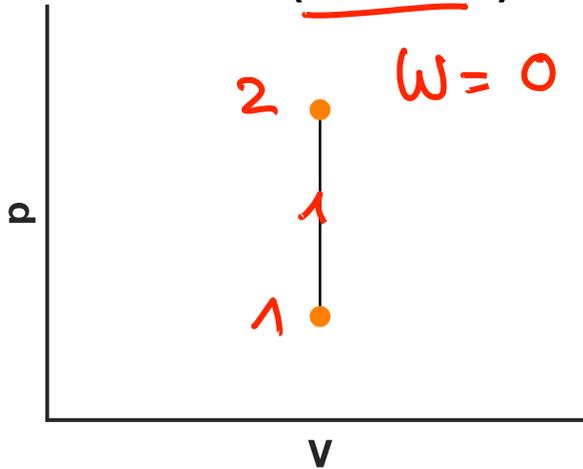
Boyle-Mariotte: Isotherme

Pneumatische Feuerzeug:  
 Adiabate Ausdehnung

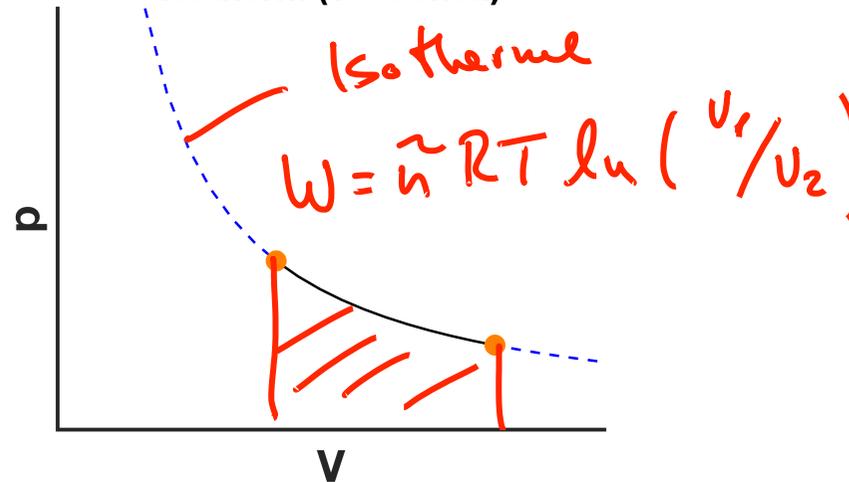
# Volumenarbeit und p-V Diagramm

Volumenarbeit: ( $W < 0 \rightarrow \Delta V > 0$  Gas expandiert & verrichtet Arbeit)  
 $W = -p \cdot dV$  ( $W > 0 \rightarrow \Delta V < 0$  Gas komprimiert & Arbeit wird am Gas verrichtet)

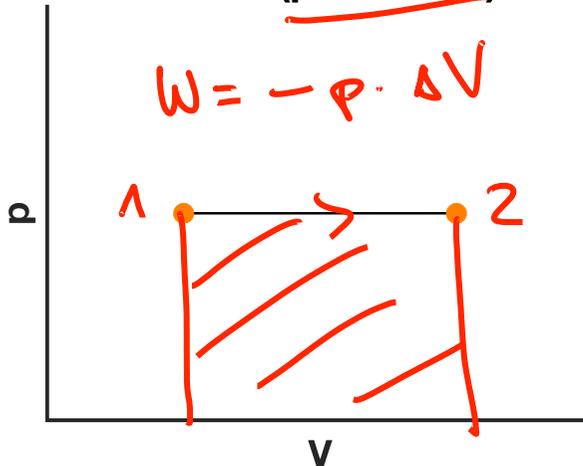
isochor (V = const.)



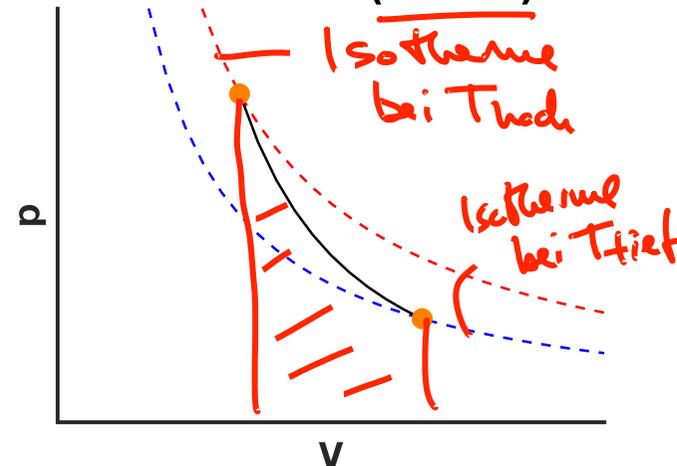
isotherm (T = const.)



isobar (p = const.)



adiabatisch (\Delta Q = 0)



## 2. Hauptsatz

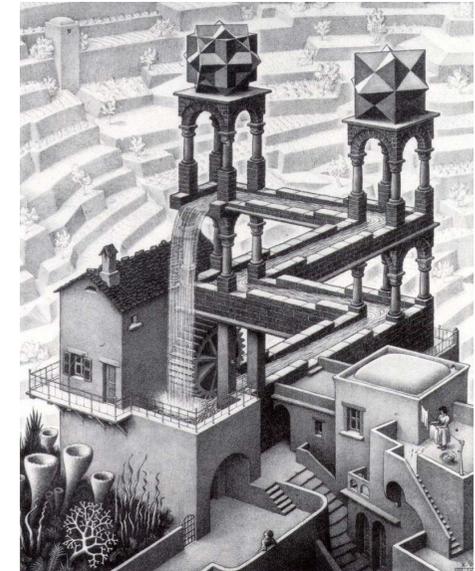
Es ist unmöglich eine zyklisch arbeitende Maschine zu konstruieren, die keinen anderen Effekt bewirkt, als Wärme aus einem Reservoir aufzunehmen und eine äquivalente Menge an Arbeit zu verrichten.

Ein Prozess, bei dem nur Wärmeenergie von einem kälteren auf einen wärmeren Gegenstand übertragen wird, ist unmöglich.

Entropieänderung (Maß für Unordnung) eines reversiblen Prozesses:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q_{rev}}{T} \quad \Delta S > \frac{\Delta Q_{irrev}}{T}$$

- Bei einem irreversiblen Prozess nimmt die Entropie des Universums zu.
- Es gibt keinen Prozess, bei dem die Entropie des Universums abnimmt.



M.C. Escher „Waterfall“ 1961

# Mikroskopische Interpretation der Entropie

Hat ein Zustand eines Systems  $\Omega$  verschiedene mikroskopische Zustände, so beträgt seine Entropie:

$$S = k_B \log \Omega$$

Unter isotherm-isochoeren Bedingungen ist das thermodynamische Gleichgewicht durch das Minimum der **freien Energie** gegeben:

$$\Delta F = \Delta U - T \cdot \Delta S$$

$\Delta F < 0 \Rightarrow$  läuft spontan ab

$\Delta F > 0 \Rightarrow$  läuft nicht spontan ab



[https://de.wikipedia.org/wiki/Ludwig\\_Boltzmann](https://de.wikipedia.org/wiki/Ludwig_Boltzmann)

Ludwig  
Boltzmann  
(1844-1906)

Entropie Simulation mit Kasten links und rechts

# Zusammenfassung: Thermodynamik und statistische Physik

Thermodynamik betrachtet Stoffe als Kontinuum und beschreibt sie mit **makroskopischen Zustandsgrößen**:  
**Druck  $p$ , Volumen  $V$ , Temperatur  $T$ .**

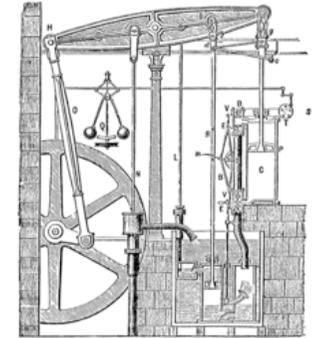
Statistische Mechanik geht von einer mikroskopischen Betrachtung der Teilchen aus und beschreibt sie mit statistischen Methoden.

Wärme ist ungeordnete Molekülbewegung.

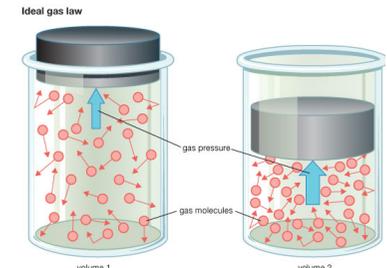
Wärmeenergie ist kinetische Energie dieser Bewegung.

Temperatur ist ein lineares Maß für den Mittelwert der kinetischen Energie der ungeordneten Molekülbewegung.

0. Hauptsatz der Thermodynamik: Befinden sich zwei Körper im thermischen Gleichgewicht mit einem dritten, so stehen sie auch untereinander in thermischen Gleichgewicht. Sie haben in diesem Fall die gleiche Temperatur.



[https://en.wikipedia.org/wiki/James\\_Watt](https://en.wikipedia.org/wiki/James_Watt)



© 2011 Encyclopædia Britannica, Inc.

<http://www.britannica.com/science/perfect-gas-law>

# Zusammenfassung:

## Thermische Ausdehnung & Temperaturskalen

- Zum Festlegen einer Temperaturskala benötigt man zwei **Temperatur-Referenzpunkte** und eine Einteilung in Untereinheiten.

- **Längenausdehnung:**  $\frac{\Delta L}{L} = \alpha \Delta T$       Thermischer Längenausdehnungskoeffizient:  $\alpha$

- **Volumenausdehnung:**  $\frac{\Delta V}{V} = \beta \Delta T$       Thermischer Volumenausdehnungskoeffizient:  $\beta$

- **Celsius** nutzte *kochendes Wasser* und *Eiswasser* als Referenzpunkte für die Temperatur, eingeteilt in 100 °C

$$T_C = \frac{l_T - l_0}{l_{100} - l_0} \cdot 100^\circ\text{C}$$

- **Kelvin-Skala:** gleiche Inkremente wie die Celsiusskala; beginnt am **absoluten Nullpunkt** = 0 K = -273,15 °C

# Zusammenfassung: Ideales Gas

Ein **ideales Gas** besteht aus Atomen oder Molekülen, die als *punktförmige Teilchen mit Masse* genähert werden, die sich *kräftefrei* in einem Volumen  $V$  bei einem Druck  $p$  und einer Temperatur  $T$  aufhalten und *nur durch Stöße miteinander wechselwirken*.

**Zustandsgleichung des idealen Gases:**

$$pV = Nk_B T$$
$$pV = \tilde{n}RT$$

$k_B$  = Boltzmann Konstante  
=  $1,381 \cdot 10^{-23}$  J/K

$N$  = Anzahl der Teilchen

$\tilde{n}$  = Anzahl der Mole

$$R = N_A \cdot k_B \quad \begin{array}{l} = \text{Gaskonstante} \\ = 8,314 \text{ J/(mol K)} \end{array}$$

Mittlere kinetische Energie  
eines Gasteilchens:

$$\langle E_{kin} \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

# Zusammenfassung: 1. Hauptsatz

Die Änderung  $\Delta U$  der inneren Energie eines Systems ist gleich der Summe der ihm netto zugeführten Wärme  $Q$  und der ihm netto zugeführten Arbeit  $W$ .

$$\Delta U = Q + W$$

$Q$ ,  $W$  sind Übertragungs- oder Prozessgrößen  
(= keine intrinsischen Größen, beschreiben Energietransfers)

$Q$   $\left\{ \begin{array}{l} > 0 \\ < 0 \end{array} \right.$  Wärme wird zugeführt  
Wärme wird abgeführt

$W$   $\left\{ \begin{array}{l} > 0 \\ < 0 \end{array} \right.$  System wird Arbeit zugeführt /  
am System verrichtet  
System verrichtet Arbeit /  
Arbeit wird abgeführt

## Zusammenfassung: 2. Hauptsatz

- Wärme kann nicht vollständig in Arbeit umgewandelt werden.
- In einem abgeschlossenen System nimmt die Entropie niemals ab.

$$\Delta S \geq \frac{\Delta Q}{T}$$

„Wärmetod“ als Endzustand des Universum?

*„Although mechanical energy is indestructible, there is a universal tendency to its dissipation, which produces throughout the system a gradual augmentation and diffusion of heat, cessation of motion and exhaustion of the potential energy of the material Universe.“*

*Lord Kelvin, 1862*