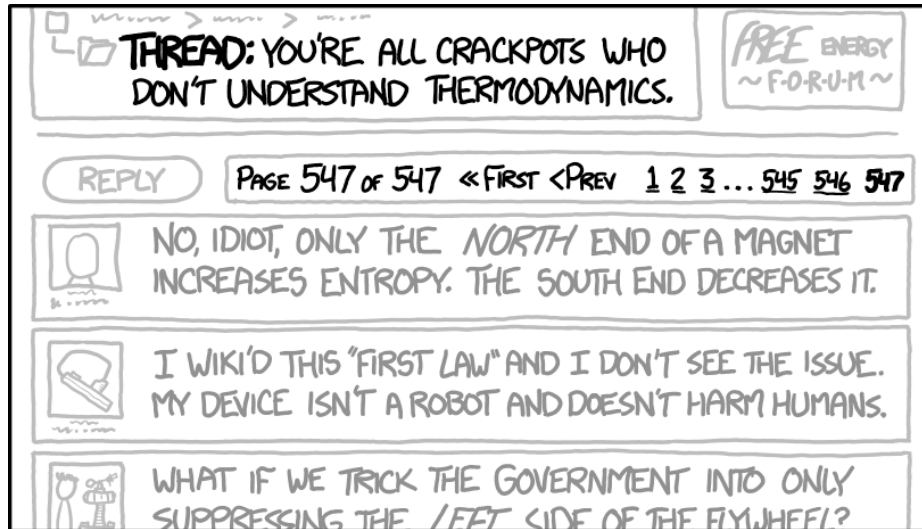


Thermodynamik & statistische Physik

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

Prof. Dr. Ralf Jungmann

Jungmann@physik.lmu.de

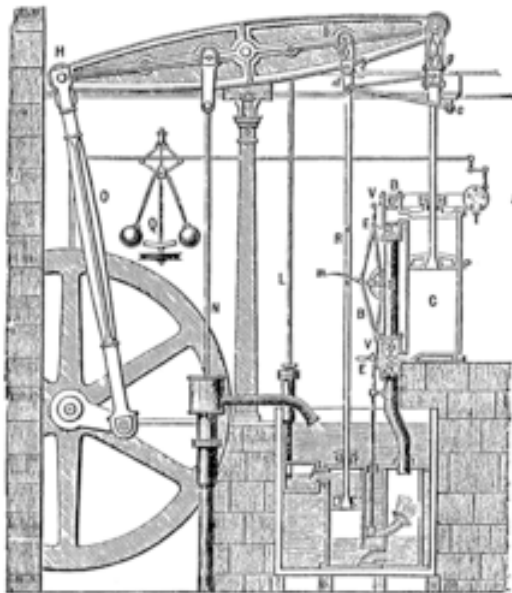
Prof. Dr. Jan Lipfert

Jan.Lipfert@lmu.de

Thermodynamik & statistische Mechanik

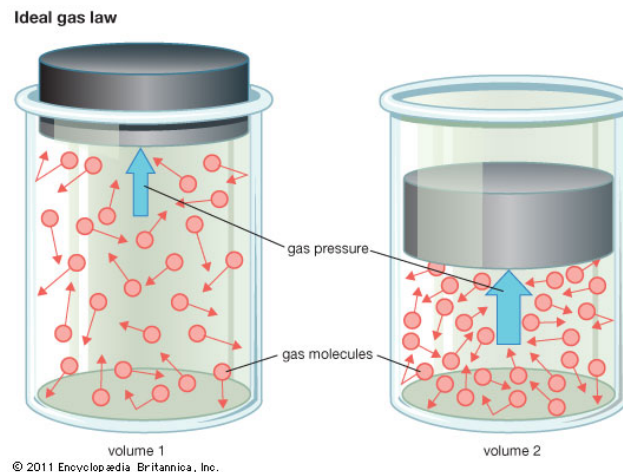
Thermodynamik betrachtet Stoffe als Kontinuum und beschreibt Systeme mit **makroskopischen Zustandsgrößen: Druck p , Volumen V , Temperatur T**

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



https://en.wikipedia.org/wiki/James_Watt

Dampfmaschine nach
James Watt, 1766



© 2011 Encyclopædia Britannica, Inc.

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

Experiment:
Rüttelmaschine
als Gasmodell

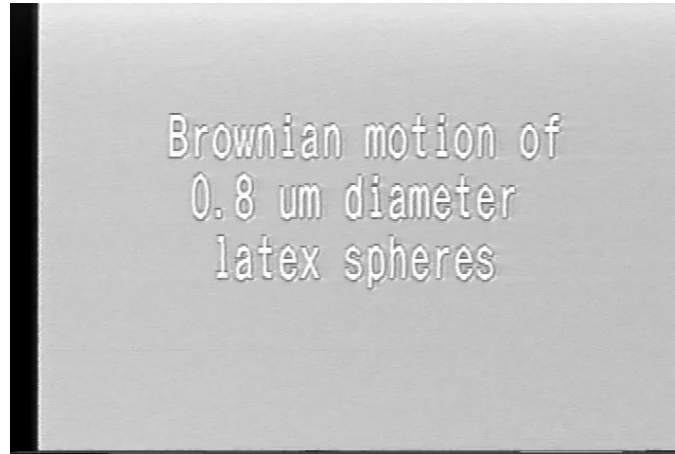
Statistische Mechanik in der Biologie

„Swimming in molasses, walking in a hurricane“

Dean Astumian



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

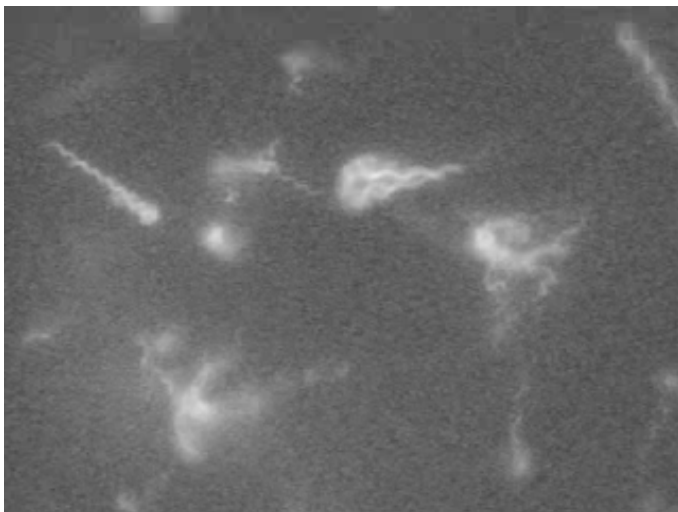


Brownsche Molekularbewegung
(Howard Berg Lab, Harvard)



https://de.wikipedia.org/wiki/Robert_Brown_botaniker.jpg

Robert Brown
(1773-1858)



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

Experiment: Rüttel-
tisch als Modell für
Brownsche
Bewegung

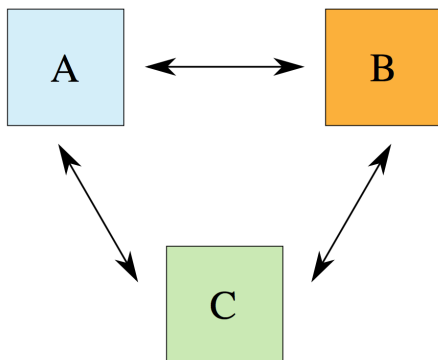
Experiment:
Brownsche
Bewegung im
Mikroskop

Temperatur und der 0. Hauptsatz

Wärme ist ungeordnete 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://de.wikipedia.org/wiki/>
Datei:Nullter_Hauptsatz_der_Thermodynamik.svg

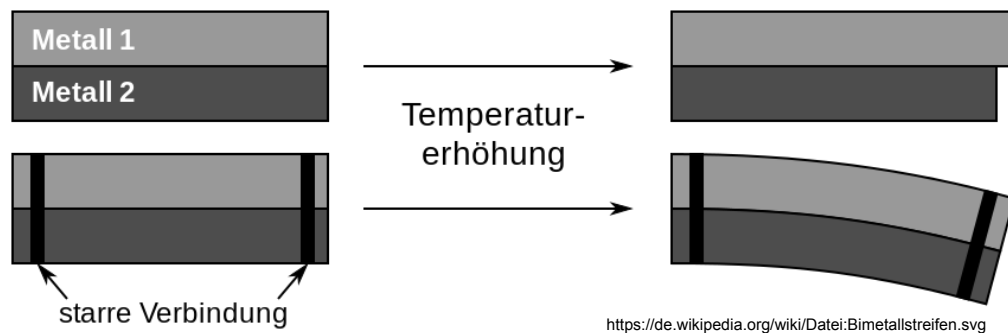
Viele Eigenschaften können von der Temperatur abhängen (z.B. Leitfähigkeit, Volumen, Länge, Farbe, etc.) und zur Temperaturmessung dienen.

Thermische Ausdehnung: Längenausdehnung

Längenausdehnung: Rohre mit Wasserdampf

Längenausdehnung: „Bolzensprenger“

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



Längenausdehnung: Bimetallschalter

Thermische Ausdehnung: Volumenausdehnung

Material	β ($10^{-3} / ^\circ\text{C}$)
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

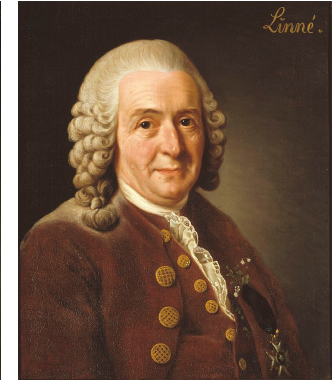
Zum Festlegen einer Temperaturskala benötigt man zwei Temperatur-Referenzpunkte und eine Einteilung in Untereinheiten

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



https://en.wikipedia.org/wiki/Anders_Celsius

Anders Celsius
(1701-1744)



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

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

Konsequenzen aus dem idealen Gasgesetz

Das Gasgesetz wurde aus unterschiedlichen Beobachtungen entwickelt.

Boyle-Mariotte

Boyle 1662; Mariotte 1676

Charles, 1780s

Gay-Lussac, 1802

Amontons, ca. 1700

Gay-Lussac, 1802



https://de.wikipedia.org/wiki/Robert_Boyle



https://en.wikipedia.org/wiki/Edme_Mariotte



https://en.wikipedia.org/wiki/Jacques_Charles



https://de.wikipedia.org/wiki/Joseph_Louis_Gay-Lussac



https://de.wikipedia.org/wiki/Guillaume_Amontons

Robert Boyle (1627-1691) Edme Mariotte (1620-1684) Jacques Charles (1746-1823)

Joseph Gay-Lussac (1778-1850)

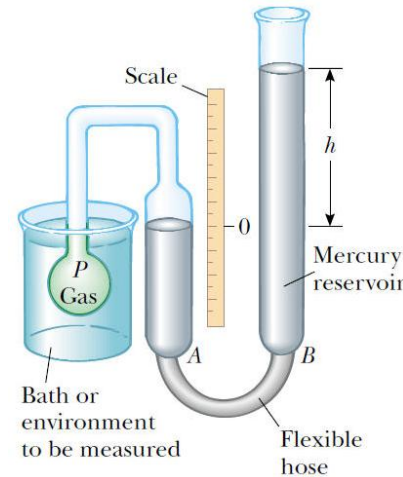
Guillaume Amontons (1663-1705)

Gasthermometer

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

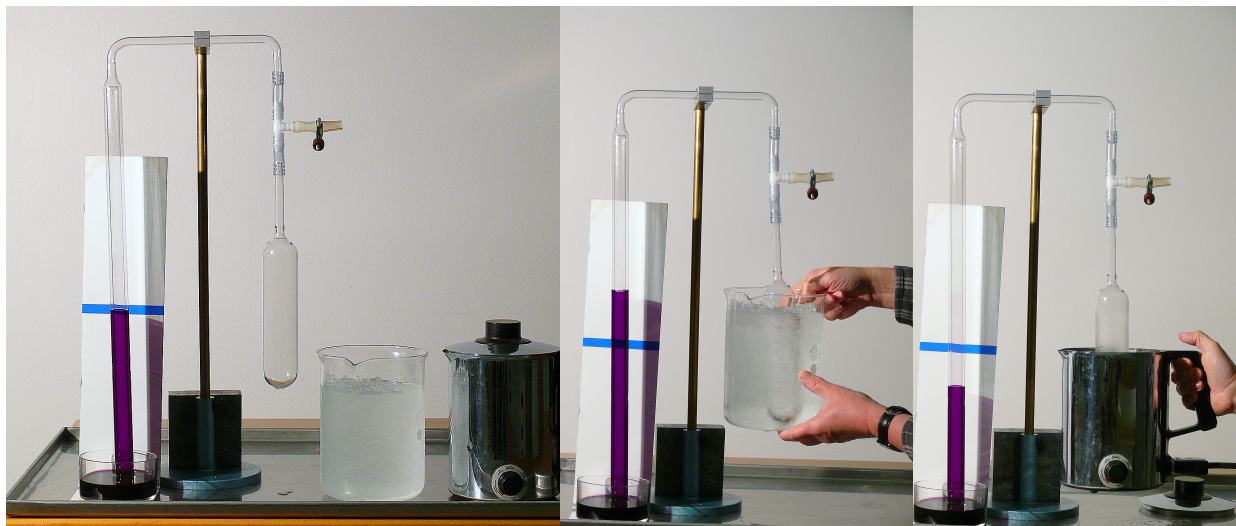
(Dies wird z.T. auch als Gesetz von Gay-Lussac bezeichnet)

Messung des Gasdrucks als
Thermometer: **Gasthermometer**



https://en.wikipedia.org/wiki/Guillaume_Amontons

Guillaume
Amontons
(1663 - 1705)



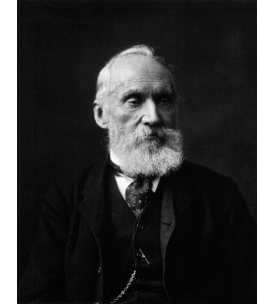
Der absolute Nullpunkt und die Kelvinskala

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



https://en.wikipedia.org/wiki/Guillaume_Amontons

Guillaume
Amontons
(1663 - 1705)



https://en.wikipedia.org/wiki/William_Thomson,_1st_Baron_Kelvin

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

Absoluter Nullpunkt:
 $-273,15\text{ °C} = 0\text{ K}$

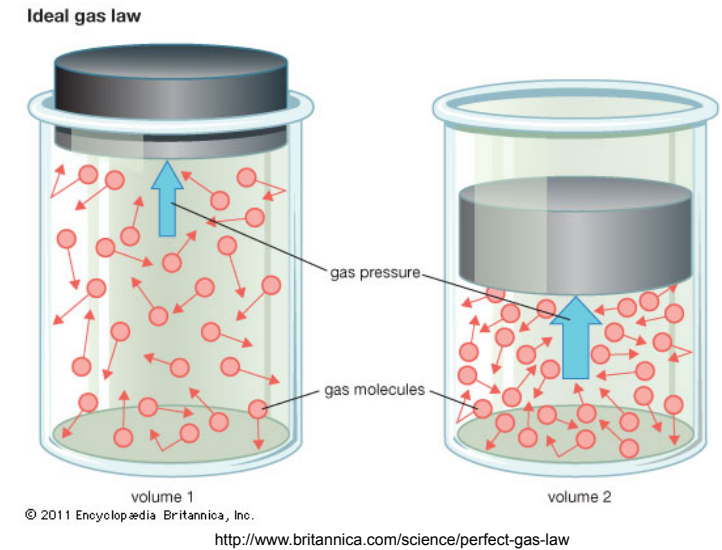
Extrapolation zum absoluten Nullpunkt

Kinetische Gastheorie

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

Mittlere kinetische Energie eines Gasteilchens

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



Maxwell-Boltzmann Verteilung

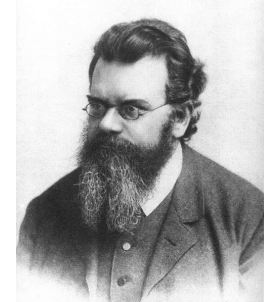
Die Geschwindigkeiten v von Gasteilchen sind statistisch verteilt und folgen der Maxwell-Boltzmann Verteilung:

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



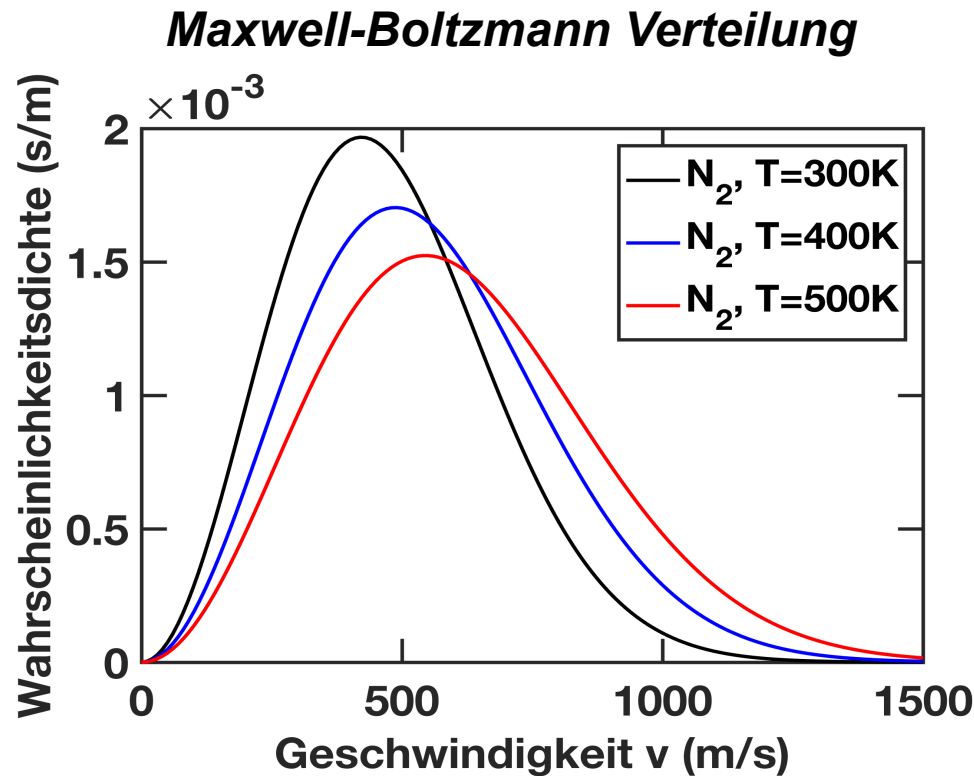
https://de.wikipedia.org/wiki/James_Clerk_Maxwell

James Clerk
Maxwell
(1831-1879)



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

Gleichverteilungssatz (Äquipartitionstheorem)

Anwendungen: 2. Festkörper (Dulong-Petit)

Molare Wärmekapazität:



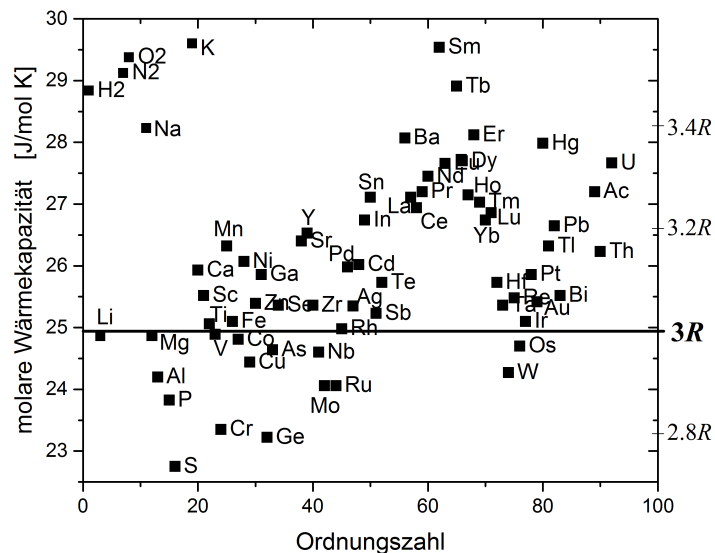
https://de.wikipedia.org/wiki/Pierre_Louis_Dulong

Pierre Louis
Dulong
(1785-1838)



https://fr.wikipedia.org/wiki/Alexis_Th%C3%A9r%C3%A8se_Petit

Alexis Thérèse
Petit
(1791-1820)



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

Gleichverteilungssatz (Äquipartitionstheorem)

Anwendungen: 3. Molekulare Motoren



Animation: Molekularer Motor
(XVIVO / Harvard)

1. Hauptsatz

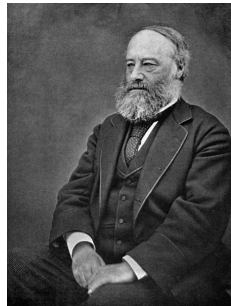
Die Änderung ΔU der inneren Energie eines Systems ist gleich der Summe der ihm netto zugeführten Wärme Q und der ihm netto zugeführten Arbeit W .

$$\Delta U = Q + W$$



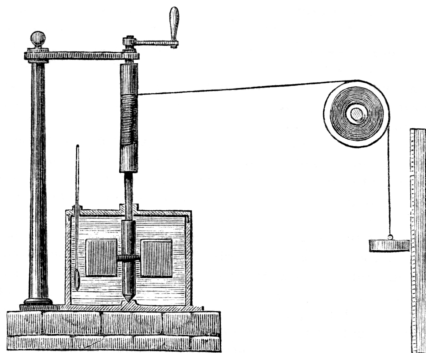
https://de.wikipedia.org/wiki/Benjamin_Thompson

Benjamin Thompson,
Graf Rumford
(1753-1814)



https://en.wikipedia.org/wiki/James_Prescott_Joule

James Joule
(1818-1889)



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

Mechanische Wärmeäquivalent nach Joule

Volumenarbeit und p-V Diagramm

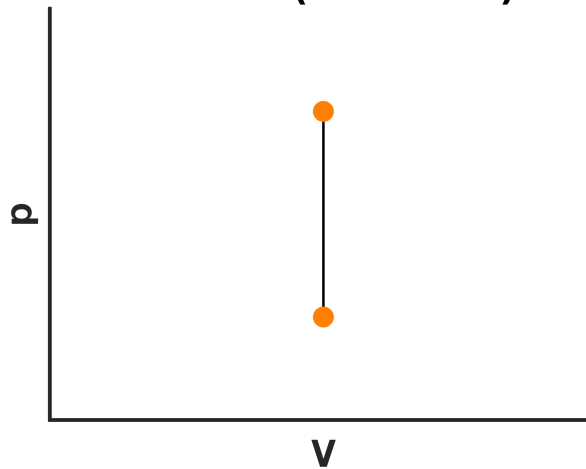
Boyle-Mariotte: Isotherme

Pneumatische Feuerzeug:
Adiabate Ausdehnung

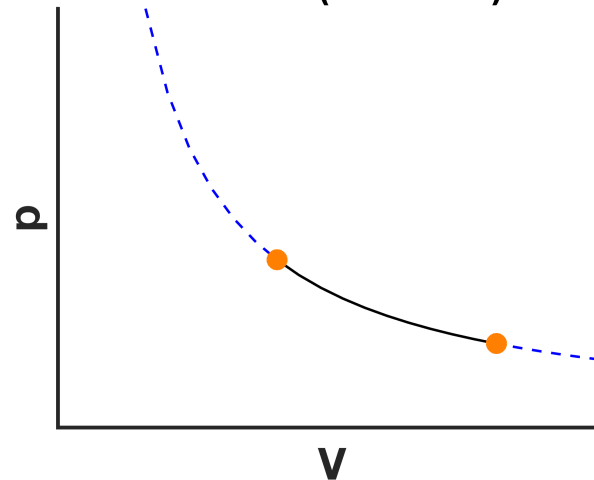
Volumenarbeit und p-V Diagramm

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)

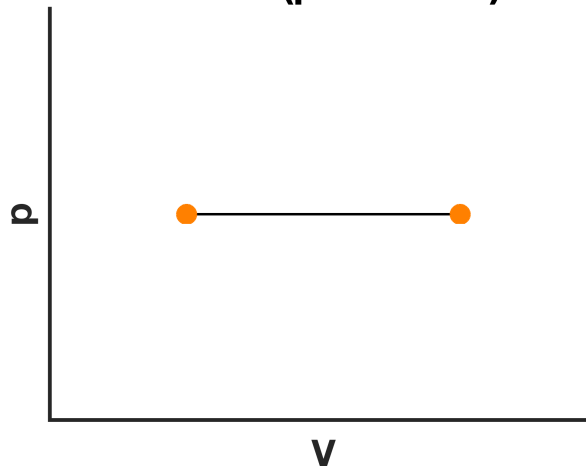
isochor ($V = \text{const.}$)



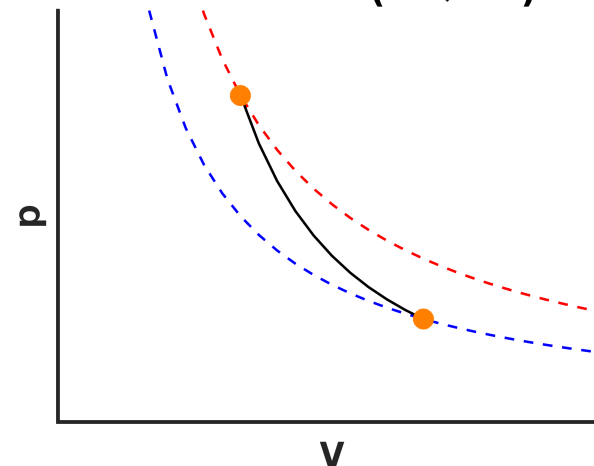
isotherm ($T = \text{const.}$)



isobar ($p = \text{const.}$)



adiabatisch ($\Delta Q = 0$)



2. Hauptsatz

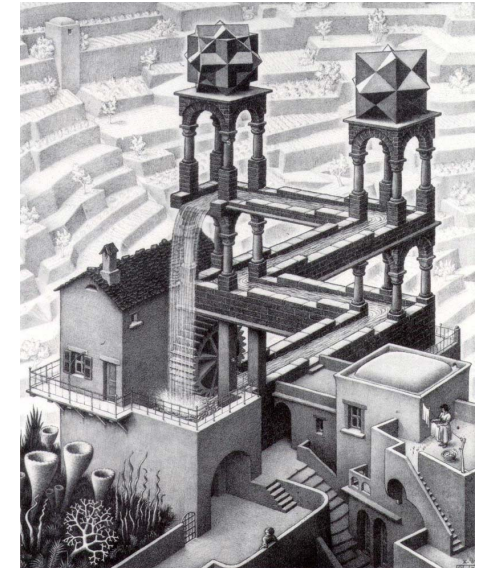
Es ist unmöglich eine zyklisch arbeitende Maschine zu konstruieren, die keinen anderen Effekt bewirkt, als Wärme aus einem Reservoir aufzunehmen und eine äquivalente Menge an Arbeit zu verrichten.

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

Entropieänderung (Maß für Unordnung) eines reversiblen Prozesses:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q_{rev}}{T}$$

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



M.C. Escher „Waterval“ 1961

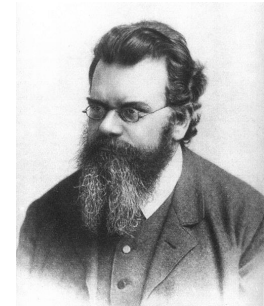
Mikroskopische Interpretation der Entropie

Hat ein Zustand eines Systems Ω verschiedene mikroskopische Zustände, so beträgt seine Entropie:

$$S = k_B \log \Omega$$

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

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



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 .

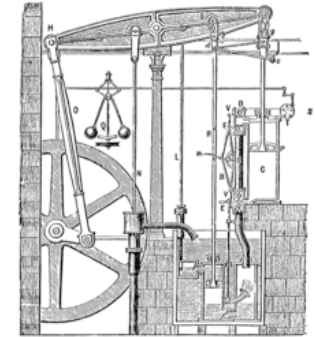
Statistische Mechanik geht von einer mikroskopischen Betrachtung der Teilchen aus und beschreibt sie mit statistischen Methoden.

Wärme ist ungeordnete Molekülbewegung.

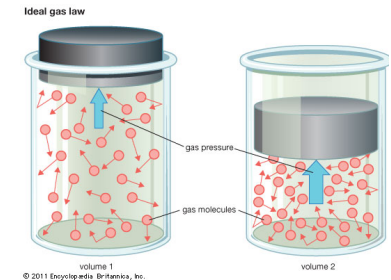
Wärmeenergie ist kinetische Energie dieser Bewegung.

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



© 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: α

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

- **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:

$$pV = Nk_B T$$

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

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

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

$$N = \text{Anzahl der Teilchen}$$

$$\tilde{n} = \text{Anzahl der Mole}$$

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 ΔU 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)

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

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

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