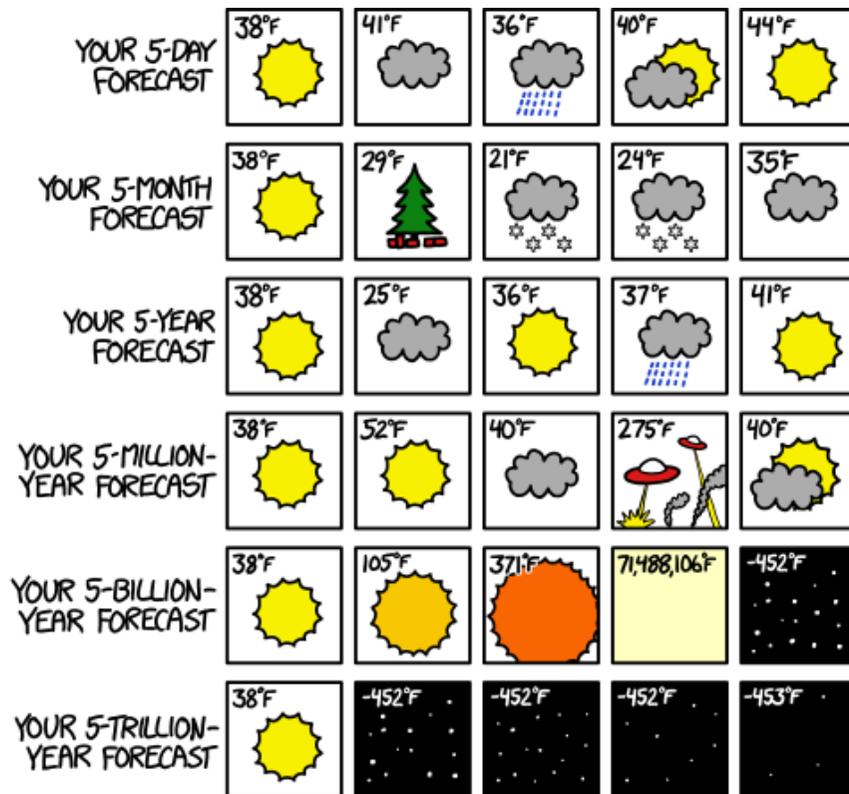


# Thermodynamik & statistische Physik

Physik 1 für Chemiker und Biologen

Besprechung der 11. Vorlesung



<https://xkcd.com/1606/>

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

Prof. Dr. Ralf Jungmann

[Jungmann@physik.lmu.de](mailto:Jungmann@physik.lmu.de)

Prof. Dr. Jan Lipfert

[Jan.Lipfert@lmu.de](mailto:Jan.Lipfert@lmu.de)

# Administratives

- Link zur Klausuranmeldung: <https://www.cup.lmu.de/anmeld/physik/>

## Klausurtermine und Klausuranmeldung

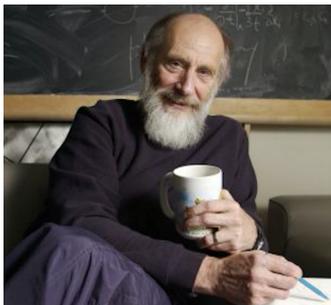
- Studierende der Chemie und Biologie schreiben dieselben Klausuren.
  - Sie können frei entscheiden, ob sie die Abschluss-, die Wiederholungsklausur oder beide Klausuren mitschreiben. Es zählt die bessere der beiden Noten.
  - Die Abschlussklausur ist am Montag, den 08.03.2021, von 13:00-15:00 Uhr.
  - Die Wiederholungsklausur ist am Donnerstag, den 08.04.2021, von 13:00-15:00 Uhr.
  - **Klausuranmeldung für die Abschlussklausur für alle Teilnehmer** (offen bis 04.03.2021): [\[Link\]](#)
  - Das genaue Format der Klausur wird noch bekanntgegeben.
- Gegeben die immer noch problematische Corona-Situation, werden wir höchstwahrscheinlich eine Online-Prüfung anbieten.

# Motivation:

## Thermodynamik & statistische Physik

Was mache ich mit Systemen, die aus (sehr!) vielen Teilchen bestehen?

*„Eine Theorie ist desto eindrucksvoller, je größer die Einfachheit ihrer Prämissen ist, je verschiedenartigere Dinge sie verknüpft und je weiter ihr Anwendungsbereich ist. Deshalb der tiefe Eindruck, den die klassische Thermodynamik auf mich machte. Es ist die einzige physikalische Theorie allgemeinen Inhalts, von der ich überzeugt bin, dass sie im Rahmen der Anwendbarkeit ihrer Grundbegriffe niemals umgestoßen wird.“*



<http://theoreticalminimum.com>

Leonard Susskind  
(\*1940)

*„Statistical physics is not really modern physics – it is pre-modern physics, it is modern physics, and I assure you it will be post-modern physics.“*



[https://de.wikipedia.org/wiki/Albert\\_Einstein](https://de.wikipedia.org/wiki/Albert_Einstein)

Albert Einstein  
(1879-1955)

# THERMODYNAMICS AND STATISTICAL MECHANICS

## 1.1 INTRODUCTION: THERMODYNAMICS AND STATISTICAL MECHANICS OF THE PERFECT GAS

Ludwig Boltzmann, who spent much of his life studying statistical mechanics, died in 1906, by his own hand. Paul Ehrenfest, carrying on the work, died similarly in 1933. Now it is our turn to study statistical mechanics.

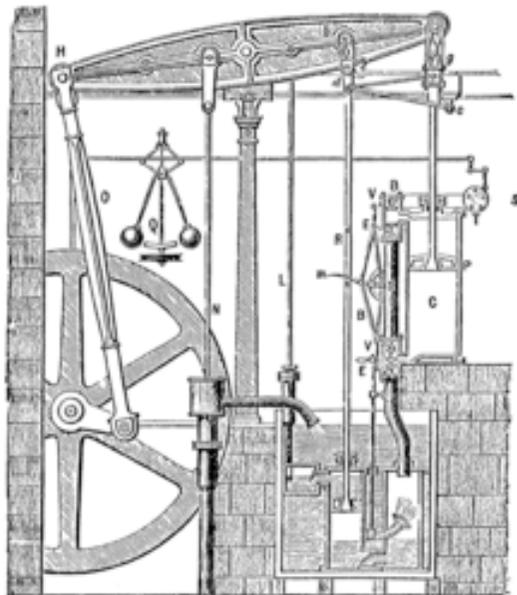
Perhaps it will be wise to approach the subject cautiously. We will begin by considering the simplest meaningful example, the perfect gas, in order to get the central concepts sorted out. In Chap. 2 we will return to complete

David L. Goodstein, States of Matter

# Thermodynamik & statistische Mechanik

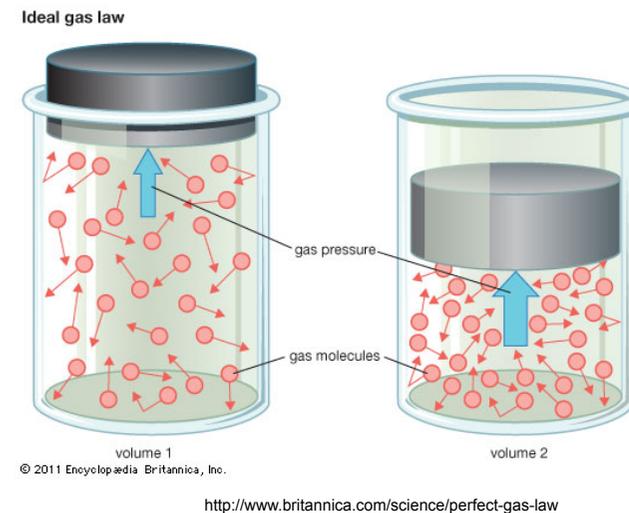
**Thermodynamik** betrachtet Stoffe als Kontinuum und beschreibt Systeme mit **makroskopischen Zustandsgrößen: Druck  $p$ , Volumen  $V$ , Temperatur  $T$**

**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



# 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:  $\beta$

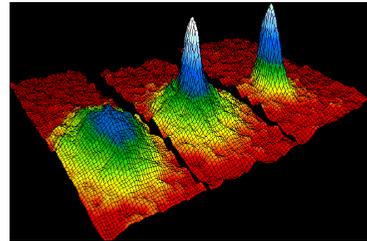
- **Celsius** nutzte *kochendes Wasser* und *Eiswasser* als Referenzpunkte für die Temperatur, eingeteilt in 100 °C

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

*$k_B T = \text{Energie}$*

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

# Temperaturen



[https://en.wikipedia.org/wiki/Bose-Einstein\\_condensate](https://en.wikipedia.org/wiki/Bose-Einstein_condensate)

Bose-Einstein Kondensation

Mikroben im Eis



[https://microbewiki.kenyon.edu/index.php/Polaromonas\\_vacuolata](https://microbewiki.kenyon.edu/index.php/Polaromonas_vacuolata)

33°C



42°C

Menschliche Körpertemperatur

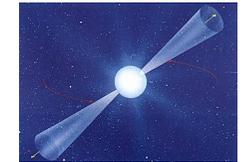
„Stamm 121“



[https://en.wikipedia.org/wiki/Hydrothermal\\_vent](https://en.wikipedia.org/wiki/Hydrothermal_vent)

130°C

Pulsar



<http://www.geocities.ws/rolobter/diplom/astro/neutronenstern/Pulsar2.jpg>

-4°C

Organisches Leben



$10^{-9}$  K

$10^{-6}$  K

$10^{-3}$  K

1 K

~3K

$10^3$  K

$10^6$  K

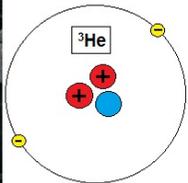
$10^9$  K

$10^{12}$  K

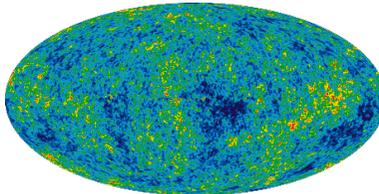
Helium-3 Superflüssig



<https://zombiewoodproductions.files.wordpress.com/2013/11/helium-3-mine.jpg>

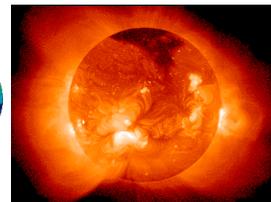


Kosmische Hintergrundstrahlung



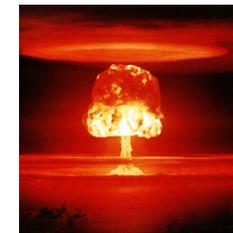
[https://en.wikipedia.org/wiki/Cosmic\\_microwave\\_background](https://en.wikipedia.org/wiki/Cosmic_microwave_background)

Oberfläche Sonne



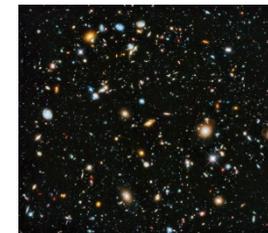
<https://de.wikipedia.org/wiki/Sonne>

Kernwaffe



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

Universum 1s nach Urknall



<https://en.wikipedia.org/wiki/Universe>

# Längenausdehnung: Aktuelles Beispiel

Schienen während einer extremen Kältewelle in Chicago



<https://edition.cnn.com/2019/01/30/us/chicago-train-tracks-fire-trnd/index.html>

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

# Verständnisfrage: Längenausdehnung

Die Abbildung unten zeigt vier Metalplatten, die alle aus demselben Material bestehen und deren Temperaturen um den demselben Betrag zunehmen. Ordnen Sie die Platten nach dem zu erwartenden Zuwachs in ihren Flächen (größte zuerst)!

$A = L_1 \cdot L_2$   
 $\Delta L = \alpha \cdot L \cdot \Delta T$   
 $\Delta A = A_{\text{neuer}} - A_{\text{alter}}$

$\Delta A = (L_1 + \Delta L_1)(L_2 + \Delta L_2) - L_1 \cdot L_2$   
 $= \cancel{L_1 L_2} + L_1 \Delta L_2 + L_2 \Delta L_1 + \underbrace{\Delta L_1 \Delta L_2}_{\approx 0} - \cancel{L_1 L_2}$   
 $\approx L_1 \Delta L_2 + L_2 \Delta L_1$   
 $\Delta A \approx 2\alpha \Delta T L_1 L_2 = \underline{\underline{2\alpha \Delta T \cdot A}}$

A) 1 > 2 > 3 > 4  
 B) 3 > 2 > 1 > 4  
**C) 3 > 2 > 1 = 4**  
 D) Alle gleich.

# Volumenausdehnung

Sie haben einen Kupferwürfel von 10 cm Kantenlänge, der von Zimmertemperatur auf 60 °C erwärmt wird. Wie groß ist seine Volumenänderung?

Allgemein:  $V = L_1 L_2 L_3$

$$\Delta V \approx L_1 L_2 \Delta L_3 + L_1 L_3 \Delta L_2 + L_2 L_3 \Delta L_1$$

$$\frac{\Delta V}{V} = \beta \Delta T = \frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta L_3}{L_3} + \frac{\Delta L_2}{L_2} + \frac{\Delta L_1}{L_1}$$

$$= 3 \cdot \alpha \cdot \Delta T \Rightarrow \boxed{\beta = 3\alpha}$$

Kupferwürfel:

$$\Delta V = \beta \cdot \Delta T \cdot V = 3\alpha \Delta T \cdot V$$

$$= 3 \cdot 17 \cdot 10^{-6} \frac{1}{^\circ\text{C}} (60^\circ\text{C} - 20^\circ\text{C}) (0,1\text{m})^3$$

$$= 2 \cdot 10^{-6} \text{m}^3 \quad (\text{relativ: } 0,2\%)$$

# 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:

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

# Volumen eines idealen Gases

Was ist das Volumen von 1 Mol eines idealen Gases bei Zimmertemperatur?

$$\begin{aligned} pV &= Nk_B T = \tilde{n} RT & \tilde{n} &= 1 \\ \Rightarrow V &= \frac{\tilde{n} RT}{p} & T &= 293 \text{ K} \\ & & p &\hat{=} 10^5 \text{ Pa} \\ &= \frac{1 \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \cdot 293 \text{ K}}{10^5 \text{ Pa}} \\ &= 0,024 \text{ m}^3 \approx \underline{\underline{24 \text{ l}}} \end{aligned}$$

# Maxwell-Boltzmann Verteilung

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

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



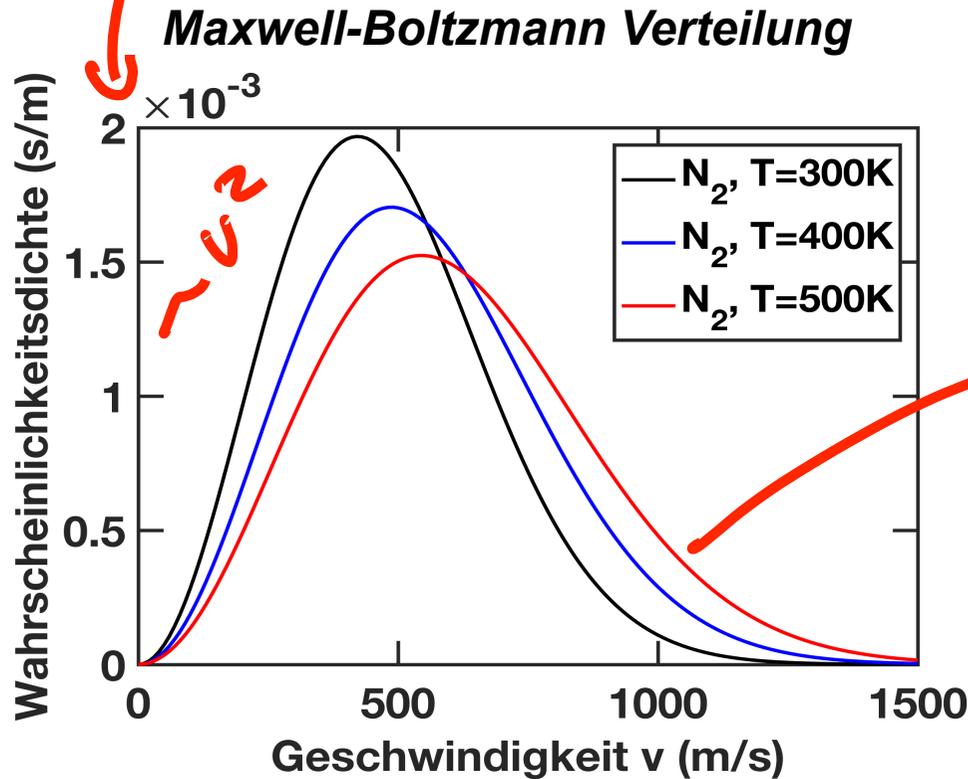
[https://de.wikipedia.org/wiki/James\\_Clerk\\_Maxwell](https://de.wikipedia.org/wiki/James_Clerk_Maxwell)

James Clerk  
Maxwell  
(1831-1879)



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

Ludwig  
Boltzmann  
(1844-1906)



$$e^{-\frac{1}{2}mv^2 / k_B T}$$

# Verständnisfrage: Geschwindigkeit ideale Gasatome

Jeweils ein Mol der Edelgase Helium, Neon und Argon befinden sich in einem Zylinder bei Raumtemperatur ( $T = 300 \text{ K}$ ). Ordnen Sie die Edelgase nach der mittleren quadratischen Geschwindigkeit  $\langle v^2 \rangle$  ihrer Atome.

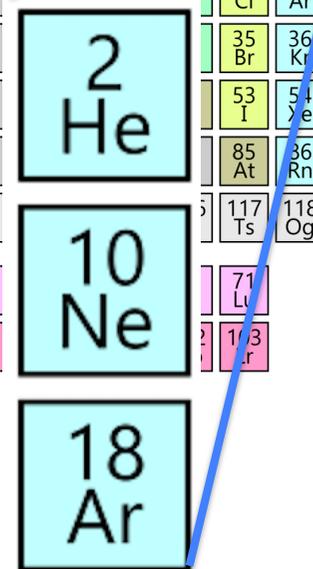
- A) He > Ne > Ar ✓
- B) He < Ne < Ar
- C) Ne > He > Ar
- D) He = Ne = Ar

**Hinweis:**

Group	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
Period 1	1 H																	2 He	
Period 2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
Period 3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
Period 4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn						35 Br	36 Kr
Period 5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd						53 I	54 Xe
Period 6	55 Cs	56 Ba	57 La *	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg						85 At	86 Rn
Period 7	87 Fr	88 Ra	89 Ac *	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn						117 Ts	118 Og
				* 58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy						71 Lu	
				* 90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf						103 Lr	

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

$\Rightarrow \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} \frac{k_B T}{m} \Rightarrow$  kleinere Masse  $\Leftrightarrow$  Größeres  $\langle v^2 \rangle$



# 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  $W$ .

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

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

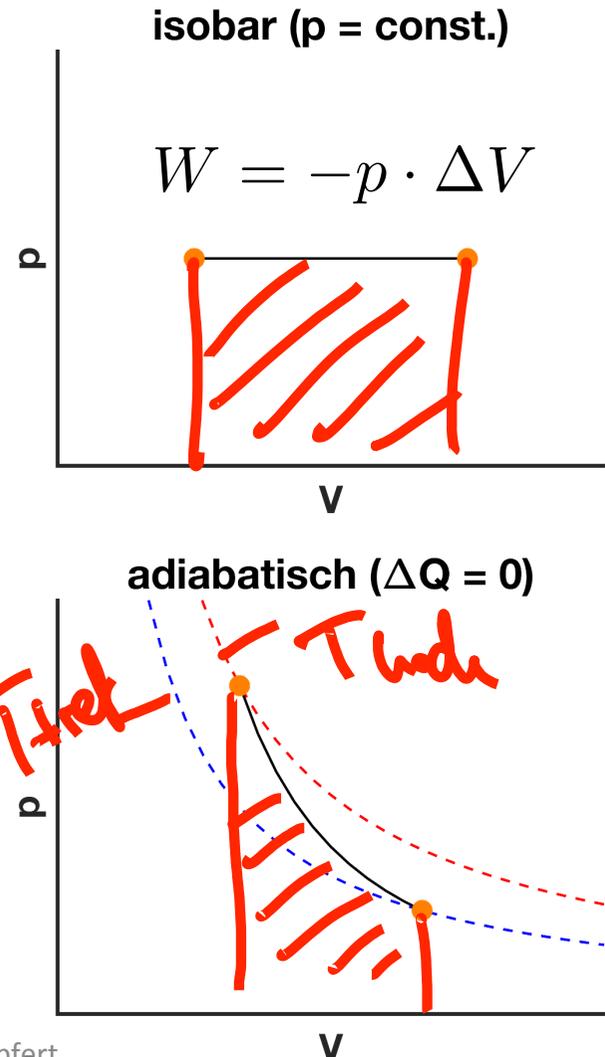
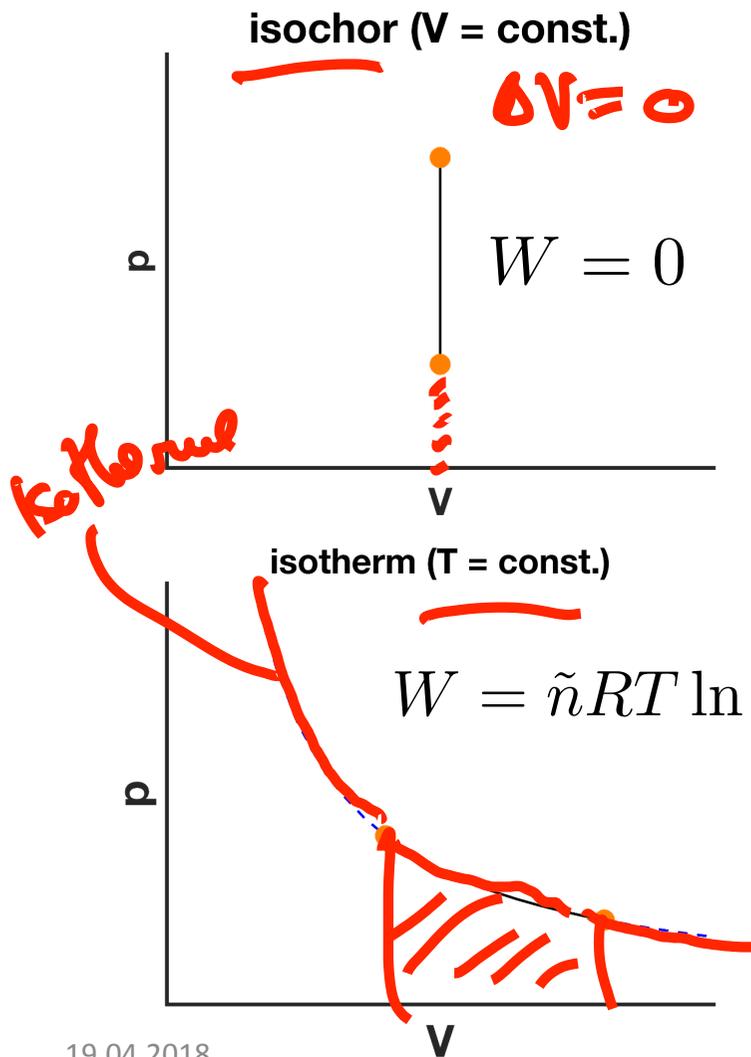
$Q$   $\left\{ \begin{array}{l} > 0 \\ < 0 \end{array} \right.$  Wärme wird zugeführt  
Wärme wird abgeführt

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

# Zusammenfassung: Volumenarbeit $W = -p \cdot dV$

( $W < 0 \rightarrow \Delta V > 0$  Gas expandiert & verrichtet Arbeit)

( $W > 0 \rightarrow \Delta V < 0$  Gas komprimiert & Arbeit wird am Gas verrichtet)



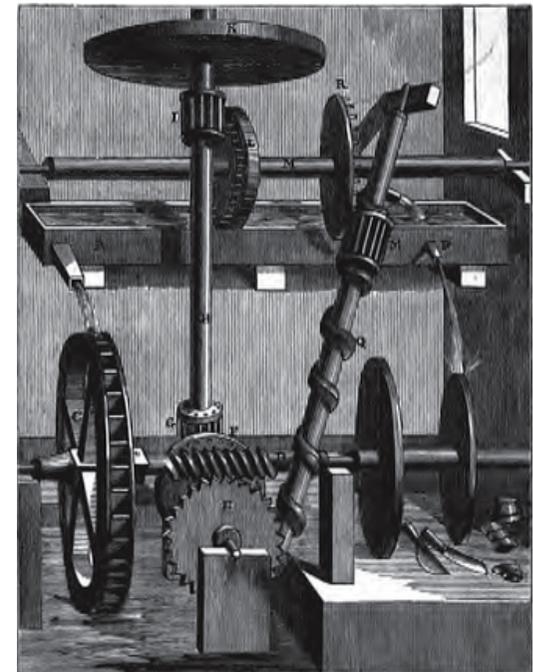
## Zusammenfassung: 2. Hauptsatz

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

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

$$\Delta S \geq \frac{\Delta Q_{\text{reversibel}}}{T}$$

$$\Delta S = \frac{\delta Q_{\text{reversibel}}}{T}$$



[https://de.wikipedia.org/wiki/Perpetuum\\_mobile](https://de.wikipedia.org/wiki/Perpetuum_mobile)

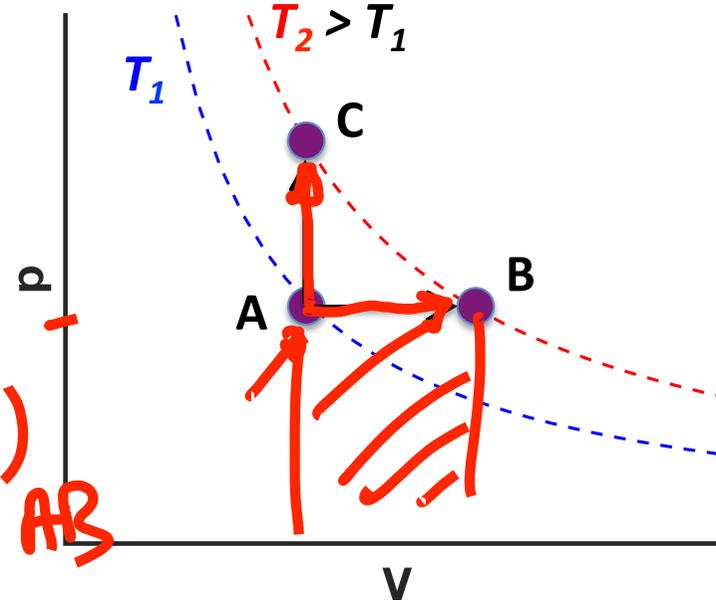
# Verständnisfrage: Entropie im pV-Diagramm

Ein ideales Gas befindet sich im pV-Diagramm unten zunächst bei Punkt A. Die beiden möglichen Endzustände bei Punkt B und C haben die gleiche, höhere Temperatur. Ist die Entropieänderung für den Weg AB größer, kleiner, oder gleich der Änderung für AC?

- A) Größer. ✓
- B) Kleiner.
- C) Gleich.
- D) Es fehlen Informationen.

$\Delta U$  ist gleich!

$T_1 \rightarrow T_2$  für beide gleich  
 $\Delta W = 0$  für AC (isochor)  
 $\Delta W = -p \cdot \Delta V$  für AB (isobar)  
 $\Delta Q^i = -\Delta W = p \cdot \Delta V$  für AB  
 $\Delta S_{\text{extra}} = \frac{\Delta Q^i}{T} = \frac{p \cdot \Delta V}{T}$



# 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.

Für isotherm- isobare Bedingungen:

$$\Delta G = \Delta U + p \Delta V - T \Delta S = \underbrace{\Delta H}_{\text{Enthalpie}} - T \Delta S$$

$\Delta G$  "Gibbs freie Energie"

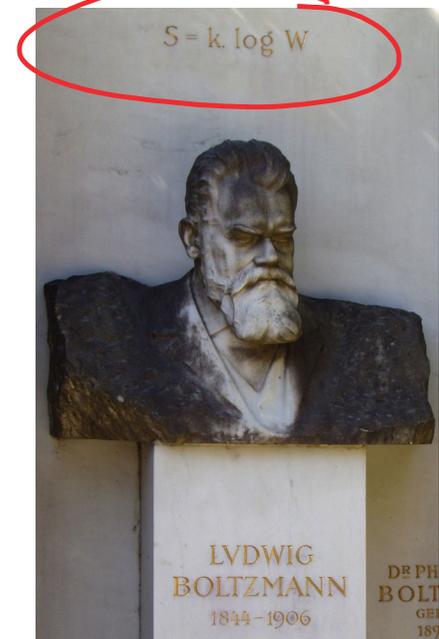
01.02.21

Prof. Dr. Jan Lipfert



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

Ludwig Boltzmann  
(1844-1906)



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

# Anwendung: Proteinfaltung

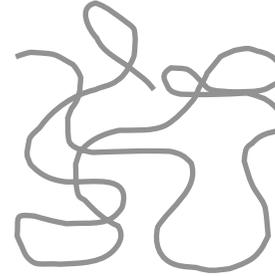
Gefaltetes Protein

Entfaltetes Protein

Energetisch günstig;  
Entropisch ungünstig;  
"geordnet"



Entfalten:  $\Delta U > 0$   
 $\Delta S > 0$



Ensemble  
an ungefalteten  
Strukturen  
Energetisch ungünstig  
Entropisch günstig  
"ungeordnet"

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

Wenn  $\Delta F = 0 \Rightarrow$  50%-50% gefaltet & entfaltet



$$\Delta U = T \Delta S$$

$$\Rightarrow T_{\text{melt}} = \frac{\Delta U}{\Delta S}$$

"Schmelztemperatur" des Proteins

