

Moderne Mechanik

Teil 12

Entropie: Begrenzung des Möglichen

Ziele

Nach Durchsicht dieser Folien solltest du in der Lage sein,

- die Entropie eines festen Objekts auf der Grundlage des Einstein-Modells eines Festkörpers zu berechnen;
- die absolute Temperatur eines festen Gegenstands in Abhängigkeit von seiner Energie zu ermitteln;
- die spezifische Wärme eines festen Körpers in Abhängigkeit von seiner Temperatur abzuleiten;
- die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein mikroskopisches System in einem bestimmten angeregten Zustand befindet, anzugeben.

Übersicht

- Irreversibilität
- Einstein-Modell eines kristallinen Festkörpers
- Thermisches Gleichgewicht zwischen in Kontakt befindlichen Blöcken
- Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik
- Was ist eigentlich Temperatur?
- Wärmekapazität eines Festkörpers
- Die Boltzmann-Verteilung
- Die Boltzmann-Verteilung in einem Gas
- Antworten (zu den „Kontrollpunkten“)
- Nachwort

Irreversibilität

Ein Stift, der auf einem Tisch liegt, springt nicht plötzlich nach oben, obwohl auf dem Tisch viel Energie in Form von mikroskopischer kinetischer und potenzieller Energie vorhanden ist. Warum passiert das nicht? Es wäre kein Verstoß gegen das Energieprinzip, wenn Energie vom Tisch in den Stift fließen würde. Wenn man statt eines Stifts ein einzelnes Atom bei Raumtemperatur auf einen Tisch legt, erhält es im Durchschnitt so viel Energie vom Tisch, dass es Tausende von Metern nach oben springen könnte (wenn keine Luft oder andere Hindernisse im Weg wären). Dieses Kapitel befasst sich mit einer statistischen Analyse der mikroskopischen Energie, die dem Möglichen Grenzen setzt.

Ein Großteil dieses Kapitels basiert auf einem Artikel von Thomas A. Moore und Daniel V. Schroeder, „*A different approach to introducing statistical mechanics*“, *American Journal of Physics*, Bd. 65, S. 26-36 (Januar 1997).

Wir sind schon früher immer wieder auf den Zusammenhang zwischen der Temperatur eines Objekts und der durchschnittlichen Bewegung der Atome, aus denen das Objekt besteht, gestoßen, aber unser Verständnis von der Bedeutung und der Rolle der Temperatur ist unvollständig. Welche quantitative Beziehung besteht zwischen der Temperatur und der mikroskopischen Energie?

Wenn zwei Blöcke unterschiedlicher Temperatur miteinander in Berührung kommen, beobachten wir, dass Energie vom heißeren Block zum kälteren Block fließt.

Wir können dies grob verstehen: Die durchschnittliche Energie der Atome im heißeren Block ist größer als die durchschnittliche Energie der Atome im kälteren Block. Im Bereich der Grenzflächen, wo die Atome der beiden Blöcke miteinander in Kontakt stehen, scheint es wahrscheinlicher, dass ein Atom im heißeren Block eher Energie verliert als gewinnt, wenn es mit einem Atom im kälteren Block zusammenstößt.

Könnte die Energie nicht auch in die andere Richtung fließen?
Schließlich könnte es doch möglich sein, dass ein einzelnes Atom im heißeren Block viel weniger als seine durchschnittliche Energie hat (die durchschnittliche Energie im heißeren Block), wenn es mit einem einzelnen Atom im kälteren Block zusammenstößt, das zufällig viel mehr als seine durchschnittliche Energie hat (die durchschnittliche Energie im kälteren Block). In diesem Fall würde Energie vom kälteren Block auf den wärmeren Block übertragen.

Dieser „Aufwärtstransport“ der Energie scheint unwahrscheinlich zu sein, aber wie unwahrscheinlich ist er? Sollten wir gelegentlich beobachten, dass ein heißer Block heißer wird, wenn wir ihn in Kontakt mit einem kalten Block bringen? Wenn du einen Eiswürfel in dein Getränk gibst, könnte dann dein Getränk wärmer und der Eiswürfel kälter werden? Dieses Verhalten würde nicht gegen das Prinzip Energie verstoßen, da die Gesamtenergie der beiden Objekte immer noch die gleiche wäre. Welcher physikalische Grundsatz würde also verletzt werden?

Eine damit zusammenhängende Frage hat mit der „Umkehrbarkeit“ (Reversibilität) von Prozessen zu tun. Die grundlegenden physikalischen Wechselwirkungen scheinen im folgenden technischen, physikalischen Sinne vollständig „umkehrbar“ zu sein: Drehe einen Film von einem Alphateilchen, das an einem Goldkern gestreut wird, und lasse den Film vorwärts oder rückwärts laufen. Beide Ansichten erscheinen völlig plausibel. Drehe dagegen einen Film von einem Ball, der auf dem Boden aufprallt und bei jedem Aufprall an Höhe verliert, und lasse den Film vorwärts oder rückwärts laufen. Der rückwärts laufende Film sieht befremdlich aus: Du siehst einen Ball, der bei jedem Aufprall höher und höher springt! Würde eine solche Bewegung gegen das Prinzip Energie verstoßen? Nicht unbedingt. Es könnte ja sein, dass die Atome im Boden im Durchschnitt Energie an den Ball abgeben und der Boden durch diesen kontinuierlichen Energieverlust kälter wird. Welches physikalische Prinzip wird also durch einen Prozess verletzt, der durch den Rückwärts-Film dargestellt wird?

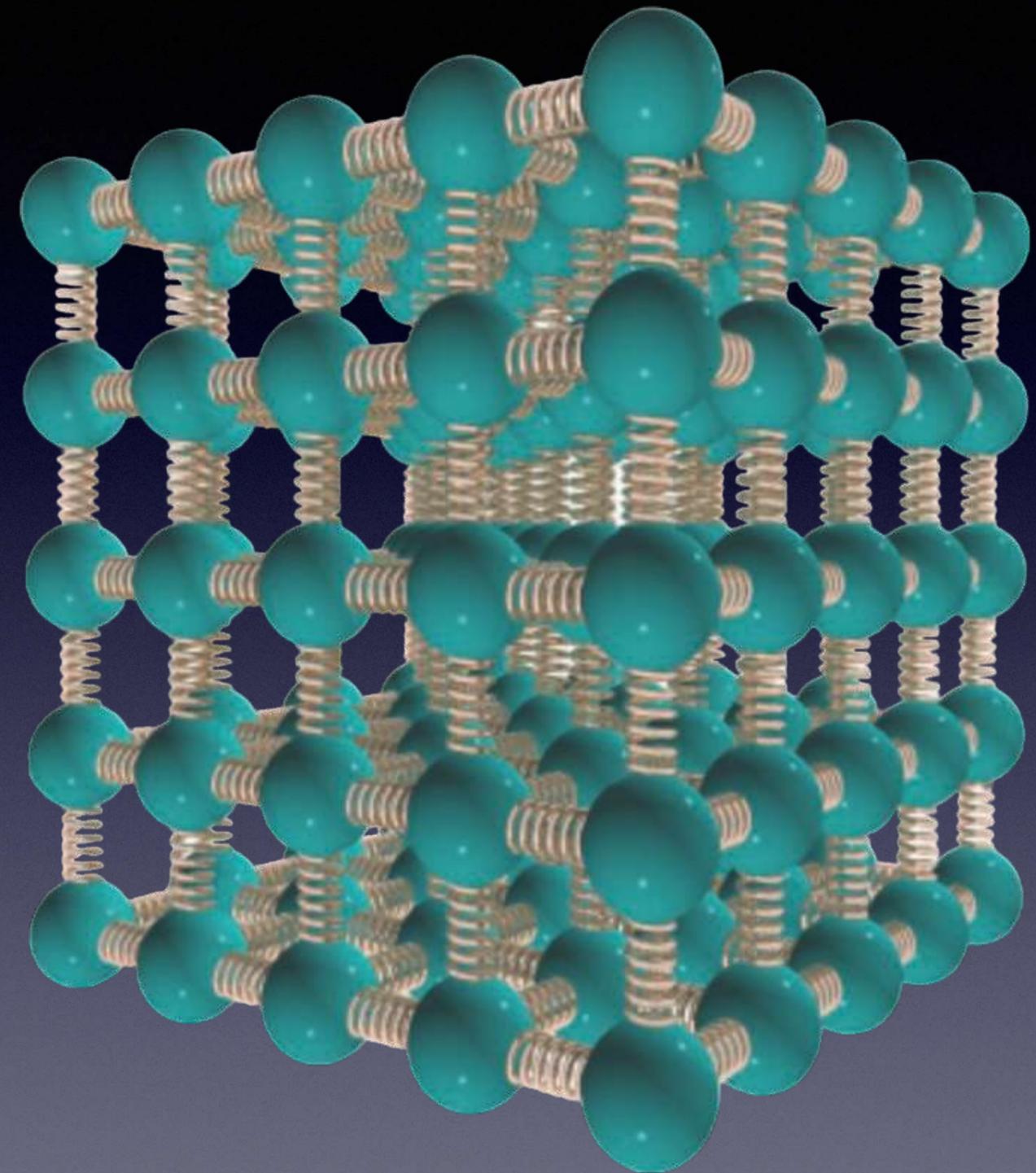
Dieses Kapitel befasst sich mit diesen Fragen, indem es probabilistische und statistische Ideen auf das Verhalten von Systemen anwendet. Dieses Thema wird „statistische Mechanik“ genannt. Wir werden die statistische Mechanik zunächst auf ein einfaches Modell eines Festkörpers anwenden und dabei feststellen, dass wir mit nur wenigen neuen Konzepten überraschend weit kommen. Die wichtigsten Konzepte, die wir für den speziellen Fall eines Festkörpers entwickeln werden, gelten allgemein für eine Vielzahl von Systemen.

Wie können wir wissen, ob unser statistisches Modell etwas erklärt? Unser Kriterium dafür ist, ob die Vorhersagen unseres mikroskopischen Modells mit Messungen an makroskopischen Systemen übereinstimmen, z. B. mit Messungen der Wärmekapazität (der Energiemenge, die erforderlich ist, um die Temperatur eines Objekts um ein Grad zu erhöhen).

Einstein-Modell eines kristallinen Festkörpers

In den vorangegangenen Kapiteln haben wir festgestellt, dass die Wechselwirkungen zwischen den Atomen in einem Festkörper elektrischer Natur sind, dass aber ein detailliertes Modell dieser Wechselwirkungen die Quantenmechanik erfordert.

Die Funktion der interatomaren potentiellen Energie, die wir in Kapitel 7 kennengelernt haben, liefert eine recht genaue Beschreibung dieser Wechselwirkungen. Wegen der Ähnlichkeit dieser Funktion mit der Kurve der potentiellen Energie eines harmonischen Oszillators (einer Masse an einer Feder) haben wir in den vorangegangenen Kapiteln einen Festkörper als eine große Anzahl winziger Massen (den Atomen) modelliert, die mit ihren Nachbarn durch Federn (den interatomaren Bindungen) verbunden sind. Dieses Modell hat es uns ermöglicht, qualitativ zu verstehen, wie Festkörper mit anderen Objekten interagieren. Wir möchten nun eine modifizierte Version dieses Modells verwenden, um detaillierte quantitative Fragen über die Verteilung der Energie in einem Festkörper zu stellen.



Das bekannte Modell eines Festkörpers als massive Kugeln, die durch Federn verbunden sind.

In diesem Kapitel konzentrieren wir uns darauf, zu berechnen, wie wahrscheinlich eine bestimmte Verteilung von Geschwindigkeiten oder Energien in einem Festkörper ist. Wir tun dies für einen Festkörper, weil es einfacher ist, Wahrscheinlichkeiten für das einfache Modell eines Festkörpers zu berechnen als für ein Gas oder eine Flüssigkeit. Die Atome in einem Festkörper sind in ihrer Position nahezu fixiert, so dass wir nicht berücksichtigen müssen, wie wahrscheinlich verschiedene räumliche Anordnungen sind (anders als bei einem Gas oder einer Flüssigkeit). Überlegungen zur Energieverteilung in einem Festkörper ermöglichen uns auch Rückschlüsse auf die Übertragung von Wärmeenergie von einem festen Objekt auf ein anderes.

Da unser Ziel darin besteht, die Wahrscheinlichkeit bestimmter Energieverteilungen zwischen den Atomen zu berechnen, können wir unser Modell eines Festkörpers noch weiter vereinfachen. Wir können uns vorstellen, dass sich jedes Atom unabhängig von seinen Nachbarn bewegt, so als ob es mit starren Wänden und nicht mit anderen Atomen verbunden wäre. Natürlich findet in einem realen Festkörper ein Energieaustausch mit benachbarten Atomen statt. Für unsere aktuellen Fragen brauchen wir uns jedoch keine Gedanken über den Mechanismus des Energieaustauschs zwischen den Atomen zu machen, da wir uns auf die Berechnung von Wahrscheinlichkeiten für verschiedene Energieverteilungen zwischen den Atomen des Festkörpers konzentrieren werden.

Mit diesem sehr einfachen Modell können wir weder die dynamische Bewegung der einzelnen Atome im Festkörper im Detail vorhersagen, noch die Frage stellen, wie lange es dauern würde, bis Energie von einem Ende des Festkörpers zum anderen fließt. Tatsächlich könnte sich in einem solchen Festkörper mit seinen starren (Zwischen-) Wänden Schall nicht ausbreiten. Das Modell erlaubt es uns aber, Fragen zu Anfangs- und Endzuständen zu stellen. Da die Fragen, mit denen wir uns befassen wollen, im Moment Anfangs- und Endzustände betreffen, ist dieses Modell nützlich, und es ist mathematisch viel einfacher als ein Modell mit verbundenen Atomen.

Einstein schlug dieses einfache Modell 1907 vor und zeigte, dass einige grundlegende Eigenschaften von Festkörpern, wie die spezifische Wärme, mit Hilfe dieses Modells tatsächlich verstanden werden können. Dieses Modell ermöglicht es uns auch, die statistische Natur der Energieübertragung zwischen einem heißen und einem kalten Objekt im Detail zu verstehen, und warum zwei Objekte in ein „thermisches Gleichgewicht“ (identische Endtemperaturen) kommen.

Wir betrachten jedes Atom in einem Festkörper als durch Federn mit unbeweglichen Wänden verbunden. Wir werden jedes isolierte Atom als dreidimensionales Masse-Feder-System modellieren, wobei \vec{s} die dreidimensionale Verschiebung weg von der Gleichgewichtsposition darstellt. Mit

$$\vec{s} = \langle s_x, s_y, s_z \rangle \rightarrow \vec{s} \cdot \vec{s} = s_x^2 + s_y^2 + s_z^2 \text{ und}$$

$$\vec{p} = \langle p_x, p_y, p_z \rangle \rightarrow \vec{p} \cdot \vec{p} = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 \text{ erhalten wir für}$$

$$E_{\text{kin,vib}} + U_s = \frac{\vec{p} \cdot \vec{p}}{2m} + \frac{1}{2}k_s (\vec{s} \cdot \vec{s})$$

$$E_{\text{kin,vib}} + U_s = \left(\frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2}k_s s_x^2 \right) + \left(\frac{p_y^2}{2m} + \frac{1}{2}k_s s_y^2 \right) + \left(\frac{p_z^2}{2m} + \frac{1}{2}k_s s_z^2 \right).$$

Aus Kapitel 8 wissen wir, dass ein Quantenoszillator (eine quantenmechanische „Masse und Feder“) gleichmäßig verteilte diskrete Energieniveaus hat. Eine vollständige quantenmechanische Analyse eines Oszillators, der nicht nur in einer, sondern in drei Dimensionen schwingen kann, führt zu der Schlussfolgerung, dass die Bewegung eines dreidimensionalen Oszillators in die Komponenten x , y , und z zerlegt werden kann, von denen jede die gleiche Struktur der Energieniveaus aufweist wie der eindimensionale Oszillator. Dies ist mathematisch gleichbedeutend damit, jeden dreidimensionalen Oszillator (den wir zur Modellierung eines Atoms verwenden) durch drei gewöhnliche eindimensionale Oszillatoren zu ersetzen, was wir zur Vereinfachung unseres Modells tun werden. Ein Block mit N eindimensionalen Oszillatoren entspricht also $N/3$ Atomen.

In Kapitel 8 haben wir die Energieniveaus E_i in atomaren Masse-Feder-Systemen besprochen. Wie von der Quantenmechanik vorhergesagt, sind die stabilen Energieniveaus eines eindimensionalen Quantenoszillators ganzzahlige Vielfache $\hbar\omega_0$, mit $\omega_0 = \sqrt{k_{s,i}/m_a}$, oberhalb des Grundzustands $E_0 = \hbar\omega_0/2$. Dieser Offset E_0 ist für unser Vorhaben nicht von Bedeutung. Er legt lediglich das Basis-Energieniveau fest, und wir werden die Energien ausgehend von diesem Grundzustand aus messen.

Wenn zwei identische Blöcke in Kontakt gebracht werden, wird ihre Gesamtenergie auf alle Oszillatoren (Atome) in beiden Blöcken aufgeteilt. Es erscheint plausibel, dass das wahrscheinlichste Ergebnis darin besteht, dass die gesamte thermische Energie gleichmäßig verteilt wird. Könnte es jedoch eine gewisse Wahrscheinlichkeit geben, dass der erste Block mehr Energie hat als der andere oder sogar die gesamte Energie? Bei einer großen Anzahl von Atomen ist die Wahrscheinlichkeit selbst einer kleinen Abweichung von der wahrscheinlichsten Verteilung sehr gering. Um diese Frage im Detail zu untersuchen, müssen wir einen Weg finden, die Wahrscheinlichkeit verschiedener möglicher Energieverteilungen zu berechnen. Wenn wir die wahrscheinlichste Energieverteilung finden können, können wir die mögliche Gleichgewichtsverteilung der Energie zwischen zwei Objekten vorhersagen, die in thermischen Kontakt miteinander gebracht werden.

Betrachten wir ein einzelnes Atom in einem Festkörper, dessen Energie wir als die Energie von drei eindimensionalen Oszillatoren modellieren, wobei wir die Wechselwirkungen mit den Nachbarn vernachlässigen. Jedem dieser drei Oszillatoren können 0, 1, 2 oder mehr „Quanten“ $\hbar\omega_0$ an Schwingungsenergie über dem Grundzustand E_0 hinzugefügt werden. Hinweis: Die „Quanten“ werden auch als Phononen bezeichnet.

Nehmen wir an, die gesamte dem Atom zugeführte Schwingungsenergie beträgt vier Quanten, und wir fragen uns, wie wir diese Energie auf die drei Oszillatoren verteilen können. Wir werden bald sehen, dass die Aufzählung aller möglichen Arten der Verteilung der Energie auf die Oszillatoren zu einem tieferen Verständnis des statistischen Verhaltens eines Festkörpers führt.

<i>Atom</i>			<i>Atom</i>			<i>Atom</i>		
<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>
4	0	0	0	4	0	0	0	4
3	1	0	3	0	1	1	3	0
1	0	3	0	3	1	0	1	3
2	2	0	2	0	2	0	2	2
2	1	1	1	2	1	1	1	2

Wenn wir alle möglichen Anordnungen explizit auflisten, sehen wir, dass es 15 verschiedene Möglichkeiten gibt, wie die vier Energiequanten auf drei eindimensionale Oszillatoren eines Atoms verteilt werden können.

In jedem dieser 15 Fälle (vorangehende Folie) ist die Gesamtenergie des Atoms mit den drei Oszillatoren genau gleich groß. Wenn wir makroskopische Messungen der Energie eines Blocks vornehmen, wissen wir nicht genau, wie die Energie auf die Atome, aus denen der Block besteht, verteilt ist, und es ist uns in der Regel auch egal, denn die innere Energie des Blocks ist für alle diese Verteilungen gleich. Die Anzahl der verschiedenen Anordnungen beeinflusst jedoch die Wechselwirkungen mit anderen Objekten, wie wir noch sehen werden.

Im Zusammenhang mit dem Einstein-Modell eines Festkörpers bezieht sich der Begriff „Makrozustand“ auf die gesamte Energiemenge im System. Für jeden Makrozustand (z. B. insgesamt vier Energiequanten im System) gibt es eine Reihe von möglichen „Mikrozuständen“. Jeder Mikrozustand spiegelt eine andere Art der Verteilung der Gesamtenergie auf alle Oszillatoren des Systems wider.

Die Grundannahme der statistischen Mechanik ist, dass ein isoliertes System in einem bestimmten Makrozustand im Laufe der Zeit mit gleicher Wahrscheinlichkeit in jedem seiner möglichen Mikrozustände zu finden ist.

DIE GRUNDANNAHME DER STATISTISCHEN MECHANIK

Isolieren wir zum Beispiel drei Oszillatoren (die einem Atom entsprechen), die eine Gesamtenergie von vier Quanten enthalten, was einen Makrozustand darstellt (wir haben nicht gesagt, welche Oszillatoren wie viele Quanten haben). Die Grundannahme der statistischen Mechanik besagt, dass wir bei wiederholter Beobachtung der detaillierten Anordnung der vier Quanten unter den drei Oszillatoren (dem Mikrozustand) im Laufe der Zeit feststellen würden, dass jeder dieser Mikrozustände im Durchschnitt $1/15$ der Zeit, in der wir nachschauen, auftritt. Diese Grundannahme ist zwar plausibel, aber letztlich wird sie dadurch gerechtfertigt, dass die auf dieser Annahme beruhenden Schlussfolgerungen mit den experimentellen Beobachtungen übereinstimmen.

Im Prinzip könnte man ein System in einen bestimmten Mikrozustand versetzen und hoffen, dass es so bleibt. Aber wenn es auch nur das kleinste bisschen Wechselwirkung zwischen den Teilen des Systems oder mit der Umgebung gibt, wird im Laufe der Zeit die Grundannahme der statistischen Mechanik besagen, dass alle Mikrozustände mit gleicher Wahrscheinlichkeit auftreten werden. Das Einstein-Modell ist insofern vereinfacht, als es keinen Mechanismus für die Übertragung von Energie von einem Atom auf ein anderes (eine Änderung des Mikrozustands) oder sogar von einem Oszillator auf einen anderen innerhalb desselben Atoms vorsieht. Das Einstein-Modell ist nützlich, um Mikrozustände zu zählen, aber für andere Zwecke muss es um eine Möglichkeit ergänzt werden, dass eine Wechselwirkung stattfindet.

Wir können nun den Fall zweier „Blöcke“ in thermischem Kontakt betrachten. Die Bedeutung des Zählens von Anordnungen („Mikrozuständen“) wird deutlich, wenn wir Systeme von Oszillatoren haben, die miteinander wechselwirken. Betrachten wir die kleinstmöglichen „Blöcke“, zwei benachbarte Atome (mit sechs eindimensionalen Oszillatoren), und nehmen wir an, dass vier Quanten der Schwingungsenergie, $4\hbar\omega_0$, auf diese sechs Oszillatoren verteilt sind. Wir wissen bereits, dass es 15 Möglichkeiten gibt, die vier Quanten auf die drei eindimensionalen Oszillatoren des ersten Atoms zu verteilen, und in diesem Fall gibt es nur eine Möglichkeit, null Quanten auf das zweite Atom zu verteilen.

Die nachfolgende Folie zeigt alle Möglichkeiten, die $4\hbar\omega_0$ auf die beiden Atome, mit ihren jeweils drei Oszillatoren, zu verteilen.

<i>Energie Atom 1</i>	<i>Energie Atom 2</i>	<i>Mikrozustände Atom 1</i>	<i>Mikrozustände Atom 2</i>	<i>Mikrozustände Atome 1+2</i>	<i>Wahrscheinlichkeit</i>
0	4	1	15	15	15/126
1	3	3	10	30	30/126
2	2	6	6	36	36/126
3	1	10	3	30	30/126
4	0	15	1	15	15/126

Zusammenfassung der 126 verschiedenen Möglichkeiten, vier Quanten der Schwingungsenergie zwischen zwei Atomen (die jeweils aus drei unabhängigen Oszillatoren bestehen) zu verteilen.

Die wahrscheinlichste Verteilung von $4\hbar\omega_0$ auf zwei Atome ist also $2\hbar\omega_0$ (Atom 1) und $2\hbar\omega_0$ (Atom 2), da es 36 Möglichkeiten gibt (von insgesamt 126), dies zu tun, während es bei allen anderen Verteilungen weniger Möglichkeiten gibt.

Die wahrscheinlichste Aufteilung der Wärmeenergie ist, dass sie gleichmäßig verteilt wird. Um im Detail zu verstehen, wie dies in einem echten makroskopischen System funktioniert, müssen wir eine große Anzahl von Atomen und eine große Anzahl von Quanten betrachten. Bei einer auch nur geringfügig größeren Anzahl von Atomen oder Quanten als den wenigen, die wir bisher betrachtet haben, ist es praktisch unmöglich, die Anzahl der Anordnungen von Quanten durch explizite Auflistung aller Möglichkeiten zu ermitteln, wie wir es bisher getan haben. Wir benötigen eine Gleichung!

Kontrollpunkt 1

K1.1: mit Bezug zur vorangehenden Tabelle. Liste alle Mikrozustände explizit auf für nachfolgende Verteilungen der Energie auf die beiden Atome. (1) $1\hbar\omega_0$ (Atom 1) und $3\hbar\omega_0$ (Atom 2). (2) $2\hbar\omega_0$ (Atom 1) und $2\hbar\omega_0$ (Atom 2).

Die Ergebnisse für die Verteilung von vier Quanten auf zwei Atome (sechs Oszillatoren) können auf zwei komplementäre Arten betrachtet werden. Man kann sagen: „Ich werde mein isoliertes Zwei-Atom-System häufig beobachten und ich erwarte, dass ich in ca. 29 % (36/126) dieser Beobachtungen eine gleichmäßige Verteilung der Energie vorfinde.“ Alternativ könntest du hundert dieser isolierten Zwei-Atom-Systeme aufstellen und sagen: „Immer wenn ich meine 100 Systeme betrachte, erwarte ich, dass in 29 von ihnen die Energie gleichmäßig aufgeteilt ist.“ Manchmal ist die Sichtweise „ein System, viele Beobachtungen“ besonders hilfreich, und manchmal ist die Sichtweise „viele Systeme, eine Beobachtung“ der nützlichere Weg, um über die statistische Natur eines Phänomens nachzudenken.

Nehmen wir an, du hast drei Billardkugeln in einem Lostopf, nummeriert von 1 bis 3. Du ziehst eine nach der anderen und notierst die Zahlenfolge, z. B. 231. Dann legst du alle zurück in den Topf und wiederholst den Vorgang. Wie viele verschiedene Zahlenfolgen sind möglich?



Ziehung 1: 3 Möglichkeiten
 Ziehung 2: jeweils 2 Möglichkeiten
 Ziehung 3: jeweils 1 Möglichkeit
 Insgesamt 6 Anordnungen möglich

Anordnungen: $3 \cdot (3 - 1) \cdot (3 - 2) = 6$

Offensichtlich gibt es in dem vorangehenden Beispiel 6 verschiedene „Permutationen“ der drei ganzen Zahlen. Für größere Mengen wäre es äußerst mühsam, all diese verschiedenen Anordnungen aufzulisten. Aber wir haben eine einfache Gleichung, um zu berechnen, wie viele es gibt. Angenommen wir haben n nummerierte Objekte. Dann gibt es

$$n \cdot (n - 1) \cdot (n - 2) \cdot \dots \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1 \equiv \prod_{k=1}^n k = n!$$

(sprich n Fakultät) Möglichkeiten, diese anzuordnen. Glücklicherweise geht es bei der Analyse eines Festkörpers nur darum, wie viele Anordnungen (Mikrozustände) es für eine bestimmte Gesamtenergie gibt, und nicht um die Details, wie viel Energie welchen Oszillatoren zugewiesen wird.

Jetzt nehmen wir an, dass von den drei Kugeln zwei rot (R) und eine grün (G) sind. Wir fragen uns, wie viele verschiedene Anordnungen der Farben möglich sind, wie z. B. RRG. Wir wissen, dass es 6 verschiedene Anordnungen der nummerierten Kugeln gibt, aber wenn wir nur an der Farbfolge interessiert sind, ist die numerische Reihenfolge irrelevant.



Bei drei Ziehungen gibt es insgesamt 6 nummerierte Permutationen. Da zwei rote Kugeln vorhanden sind, können diese jeweils in $2! = 2$ Permutationen angeordnet werden.

Farb-Anordnungen:

$$\frac{3 \cdot (3 - 1) \cdot (3 - 2)}{2 \cdot (2 - 1)} = \frac{6}{2} = 3$$

Angenommen, wir haben n nummerierte Objekte. In diesen Objekten kommen insgesamt m verschiedene Farben vor ($1 \leq m \leq n$). Jede Farbe tritt n_k -mal auf ($1 \leq n_k \leq n - m + 1$). Dann gibt es für die nummerierten Objekte

$$N_F = \frac{n!}{\prod_{k=1}^m n_k!}$$

N_F unterschiedliche Farb-Anordnungen.

Durch eine geeignete visuelle Darstellung können wir unser Problem der Berechnung der Anzahl der Anordnungen von Quanten zwischen eindimensionalen Oszillatoren in das Problem umwandeln, das wir gerade gelöst haben. Betrachten wir noch einmal den speziellen Fall von $q = 4$ Quanten, die auf eindimensionale Oszillatoren verteilt sind. Wir stellen ein Energiequant $\hbar\omega_0$ durch das (Punkt-) Symbol \cdot , und eine (fiktive) Grenze zwischen Oszillatoren durch einen vertikalen Balken $|$ dar. Beispiel:



Zusammen mit den Grenzen zwischen den Oszillatoren haben wir 6 Objekte, die in einer bestimmten Reihenfolge angeordnet sind.

Das Umordnen von Quanten und Grenzen ist gleichbedeutend mit dem Verschieben von Quanten zwischen Oszillatoren. In dieser bildhaften Form ist das Problem so, als hätte man 4 rote (Quanten) und 2 grüne (Grenzen) Kugeln. Daher können wir folgende Gleichung für die Anzahl der verschiedenen Anordnungen (Anzahl der verschiedenen Mikrozustände) aufstellen:

$$\frac{6!}{4! \cdot 2!} = 15 \text{ Mikrozustände.}$$

Für q Quanten und N Oszillatoren ($N/3$ Atome) erhalten wir

$$\Omega = \frac{(q + N - 1)}{q!(N - 1)!}$$

mögliche Mikrozustände Ω .

Das Ergebnis auf der vorangehenden Seite ist plausibel, da sowohl die q Quanten als auch die $N - 1$ Grenzen nicht unterschieden werden können.

Erhöht man q und/oder N , so wird dieser Ausdruck sehr schnell sehr groß. Für $q = 100$ und $N = 300$ erhalten wir $\Omega \approx 1.7 \times 10^{96}$ Möglichkeiten. Im krassen Gegensatz dazu gibt es nur eine Möglichkeit, alle 100 Energiequanten auf einen einzigen der 300 Oszillatoren zu verteilen.

Ein typisches makroskopisches Objekt enthält 10^{23} Atome (und mehr), und die Zahl der Quanten ist noch größer. Wie wahrscheinlich ist es, dass sich die gesamte Energie auf ein einziges Atom konzentriert? Könnte es passieren? Ja. Wird es jemals ein Mensch beobachten können? Nein.

Thermisches Gleichgewicht zwischen in Kontakt befindlichen Blöcken

Wir verfügen nun über die notwendigen Werkzeuge, um im Detail zu analysieren, was passiert, wenn zwei Blöcke in Kontakt gebracht werden und sich dem thermischen Gleichgewicht nähern. Wir wählen zwei Blöcke aus dem gleichen Material, so dass ein Energiequant für die atomaren Oszillatoren in beiden Blöcken gleich ist (gleiche Atommasse m_a , gleiche interatomare Kräfte, also gleiche „Federsteifigkeit“ $k_{s,i}$). Wir halten die Analyse etwas allgemeiner, indem wir Blöcke unterschiedlicher Größe wählen. Der eine Block enthält N_1 eindimensionale Oszillatoren ($N_1/3$ Atome) und enthält zunächst q_1 Energiequanten, der andere Block enthält N_2 eindimensionale Oszillatoren ($N_2/3$ Atome) und enthält zunächst q_2 Energiequanten.

Wir gehen davon aus, dass während des gesamten Prozesses nur wenig Energie in die Umgebungsluft oder die Träger der Blöcke übertragen wird, so dass sich die Gesamtenergie der beiden Blöcke nicht ändert. Die Anzahl der Quanten in jedem Block, q_1 oder q_2 , muss jedoch nicht konstant bleiben, da Energie zwischen den beiden Blöcken ausgetauscht werden kann.

Betrachten wir zunächst ein konkretes Beispiel: Nehmen wir an, dass $N_1 = 300$ (100 Atome) und $N_2 = 200$ (etwa 67 Atome) ist, und die Gesamtenergie, die über die beiden Blöcke verteilt ist, $q_1 + q_2 = 100$ Quanten entspricht.

Wir verwenden einen Computer, um die Anzahl der Möglichkeiten zu berechnen, wie q_1 Quanten auf die $N_1 = 300$ Oszillatoren des ersten Blocks verteilt werden können (unter Verwendung der zuvor entwickelten Gleichung), und wir multiplizieren diese Zahl mit der Anzahl der Möglichkeiten, wie q_2 Quanten auf die $N_2 = 200$ Oszillatoren des zweiten Blocks verteilt werden können.

Das Produkt dieser beiden Berechnungen ist die Anzahl der Möglichkeiten, die 100 Quanten so anzuordnen, dass der erste Block q_1 Quanten und der zweite Block q_2 Quanten hat, so dass die Gesamtenergie der beiden Blöcke $q_1 + q_2 = 100$ Quanten beträgt.

<i>Quanten Block 1</i>	<i>Quanten Block 2</i>	<i>Mikrozustände Block 1</i>	<i>Mikrozustände Block 2</i>	<i>Mikrozustände Block 1 X Block 2</i>
0	100	1	$2,772 \times 10^{81}$	$2,772 \times 10^{81}$
1	99	300	$9,271 \times 10^{80}$	$2,781 \times 10^{83}$
2	98	$4,515 \times 10^4$	$3,080 \times 10^{80}$	$1,391 \times 10^{85}$
3	97	$4,545 \times 10^6$	$1,016 \times 10^{80}$	$4,619 \times 10^{86}$
4	98	$3,443 \times 10^8$	$3,331 \times 10^{79}$	$1,147 \times 10^{88}$

Mikrozustände für einige wenige Verteilungen der Energie zwischen den Blöcken 1 und 2. Das Maximum der Mikrozustände wird für $q_1 = 60$ mit $\Omega_1 \Omega_2 \approx 7 \times 10^{114}$ erreicht.

Die wahrscheinlichste Anordnung ist, dass 60 der 100 Quanten im ersten Block zu finden sind, der 300 Oszillatoren der insgesamt 500 Oszillatoren enthält. Dies erscheint vernünftig, da es am wahrscheinlichsten ist, dass sich die Energie gleichmäßig auf die beiden Blöcke verteilt (da sie aus demselben Material bestehen), und somit $3/5$ (60 %) der Energie auf den ersten Block entfallen würden. Es ist erfreulich, dass unsere statistische Analyse zu diesem plausiblen Ergebnis führt.

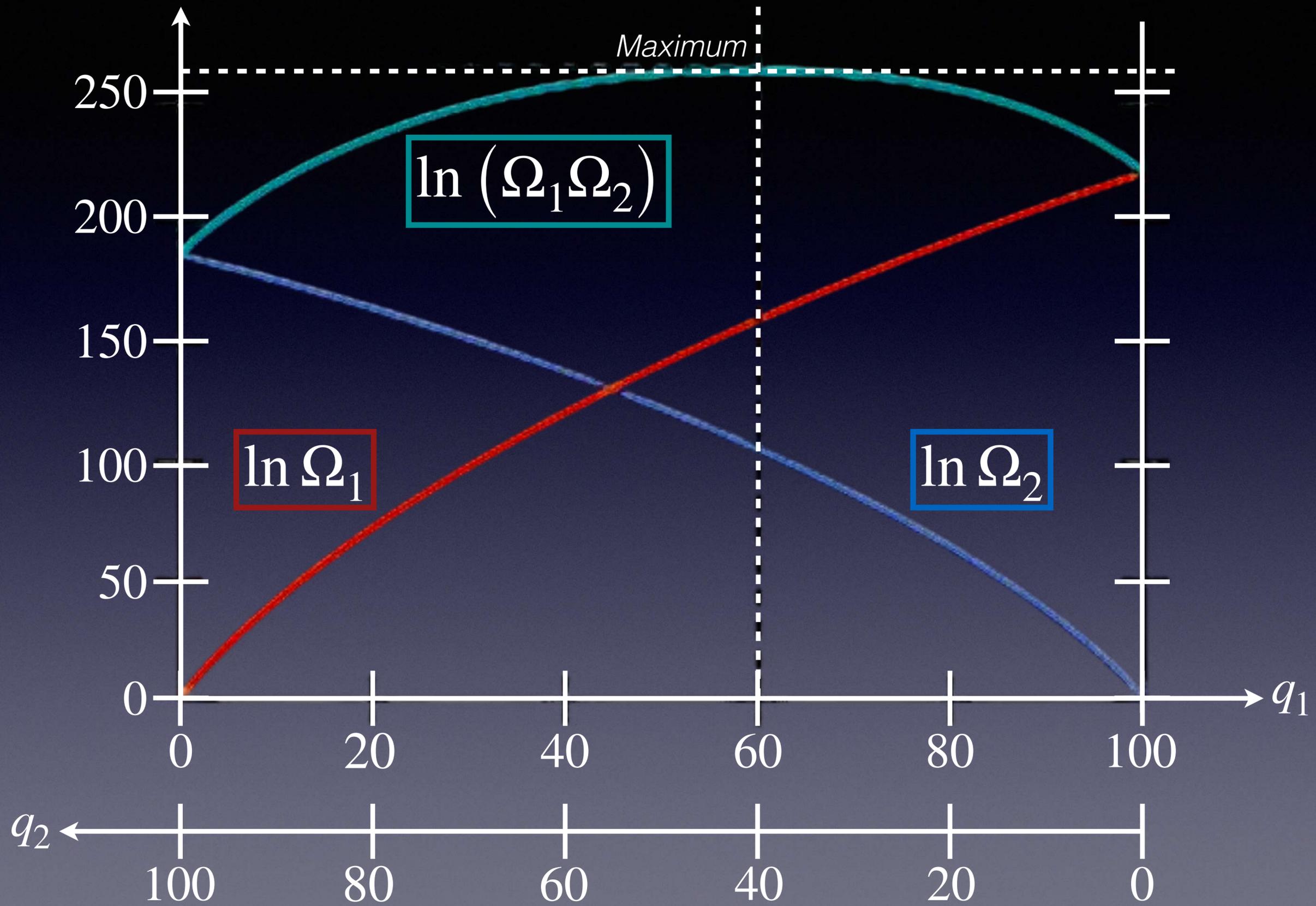
Wie wahrscheinlich ist es, relativ gesehen, dass sich keinerlei Energie im ersten Block befindet? In diesem Fall können wir aus der Tabelle ablesen, dass die Anzahl der Möglichkeiten, die 100 Quanten auf diese Weise anzuordnen, 2.772×10^{81} ist. Das ist zwar schon eine sehr große Zahl, aber wie groß ist sie im Vergleich zur wahrscheinlichsten Anordnung, für $q_1 = 60$, bei der es ca. 7×10^{114} Permutationen gibt? Offensichtlich ist es um einen Faktor 10^{33} unwahrscheinlicher, die Energieverteilung $q_1 = 0, q_2 = 100$ statt $q_1 = 60, q_2 = 40$ zu finden. Ist es also nach den Gesetzen der Physik möglich, dass sich im ersten Block keine Energie befindet? Ja. Ist es wahrscheinlich, dass wir jemals eine solch ungewöhnliche Verteilung beobachten werden? Ganz bestimmt nicht!

Die anteilige Breite des Peaks (der Verteilungskurve) ist die Breite des Peaks auf halber Höhe geteilt durch den Wert von q_1 , der die maximale Wahrscheinlichkeit ergibt (im vorliegenden Fall die Breite geteilt durch 60). Es kann gezeigt werden, dass die anteilige Breite des Peaks proportional zu $1/\sqrt{q}$ oder zu $1/\sqrt{N}$ ist, je nachdem, welcher Wert größer ist. Das heißt, wenn man die Anzahl der Quanten oder die Anzahl der Oszillatoren vervierfacht, nimmt die anteilige Breite des Peaks um den Faktor 2 ab.

Für eine realistische Anzahl von Atomen ($\approx 10^{23}$) muss man daher erwarten, dass die Spitze der Verteilung extrem schmal und die Wahrscheinlichkeit signifikanter Schwankungen daher sehr gering ist.

Die vorangehenden Überlegungen zeigen, dass in der Welt der makroskopischen Objekte, wie z. B. bei Blöcken „gewöhnlicher“ Größe, die wahrscheinlichste Anordnung im Grunde die einzige ist, die jemals beobachtet wird. Deshalb sieht man auch nicht, dass ein Block plötzlich vom Tisch hochspringt, wenn die gesamte Wärmeenergie des Tisches in den Block fließt. Auf der mikroskopischen Ebene hingegen sollten wir nicht überrascht sein, wenn die Energie eines der Atome in einem Block stark schwankt, da die wahrscheinlichste Verteilung viele verschiedene Anordnungen der Quanten umfasst, mit einer unterschiedlichen Anzahl von Quanten auf einem bestimmten Atom.

In der statistischen Mechanik ist es üblich, den Logarithmus zur Basis e , oder „natürlichen“ Logarithmus \ln zu verwenden. Für den Fall der Verteilung von 100 Quanten auf 300 und 200 eindimensionale Oszillatoren, den wir zuvor untersucht haben, zeigt die nachfolgende Folie eine Darstellung der natürlichen Logarithmen der Anzahl Ω_1 der Möglichkeiten, die q_1 Quanten in Block 1 anzuordnen, der Anzahl Ω_2 der Möglichkeiten, die q_2 Quanten in Block 2 anzuordnen, und der Gesamtzahl $\Omega_1\Omega_2$ der Möglichkeiten, die 100 Quanten auf die 500 Oszillatoren zu verteilen. Diese Größen sind gegen q_1 aufgetragen, von links nach rechts, von 0 bis 100. q_2 verläuft dann in entgegengesetzter Richtung.



Wir werden uns wiederholt mit dem natürlichen Logarithmus der Anzahl der Möglichkeiten der Energieverteilung zwischen einer Gruppe von Atomen befassen (die Anzahl der Mikrozustände, die einem bestimmten Makrozustand einer bestimmten Energie entsprechen). Diese Größe, $\ln \Omega$, wird, wenn sie mit der Boltzmann-Konstante k_B multipliziert wird, als „Entropie“ S des Objekts bezeichnet:

$$S \equiv k_B \ln \Omega .$$

Die Boltzmann-Konstante ist gegeben durch $k_B \approx 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$, beziehungsweise $k_B \approx 8.62 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$.

Da

$$k_B \ln (\Omega_1 \Omega_2) = k_B \ln \Omega_1 + k_B \ln \Omega_2 , \text{ gilt}$$

$$S_{\text{tot}} = S_1 + S_2 .$$

Eine Folge der Definition der Entropie S als natürlicher Logarithmus ist, dass wir die Entropie als eine Eigenschaft eines Systems betrachten können. Und wenn es mehr als ein Objekt in einem System gibt, erhalten wir die Gesamtentropie einfach durch Addition der einzelnen Entropien, ganz so, wie es auch bei der Energie mit $E_{\text{tot}} = E_1 + E_2$ der Fall ist.

Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

Der „erste Hauptsatz der Thermodynamik“ ist ein anderer Name für das Prinzip Energie

$$\Delta E = W + Q ,$$

das dir inzwischen vertraut sein sollte. Der „zweite Hauptsatz der Thermodynamik“ ist jedoch etwas Neues. Er kann in einer Reihe von gleichwertigen Formen formuliert werden, aber es gibt eine besonders nützliche Formulierung mit Hilfe der Entropie (nachfolgend nach Planck formuliert):

Jeder in der Natur vorkommende Prozess verläuft in dem Sinne, dass die Summe der Entropien aller am Prozess beteiligten Körper zunimmt. Im Grenzfall, d. h. bei reversiblen Prozessen, bleibt die Summe der Entropien unverändert.

Mit anderen Worten: Ein geschlossenes System tendiert zur maximalen Entropie.

Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik (nach Planck)

Als konkretes Beispiel für den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik betrachten wir unsere beiden Blöcke. Die wahrscheinlichste Energieverteilung ist diejenige, für die die Gesamtentropie $S = k_B \ln (\Omega_1 \Omega_2)$ ein Maximum ist, und wenn die Energieverteilung anfangs eine andere ist, ist es sehr wahrscheinlich, dass die Entropie zunehmen wird.

Bei Nanopartikeln (Objekt aus wenigen Atomen) kann es zu erheblichen Fluktuationen weg von diesem Zustand maximaler Entropie kommen (mit einhergehender Abnahme der Gesamtentropie), aber bei Systemen gewöhnlicher Größe sind diese Fluktuationen äußerst gering, und für praktische Zwecke nimmt die Entropie eines geschlossenen makroskopischen Systems niemals ab.

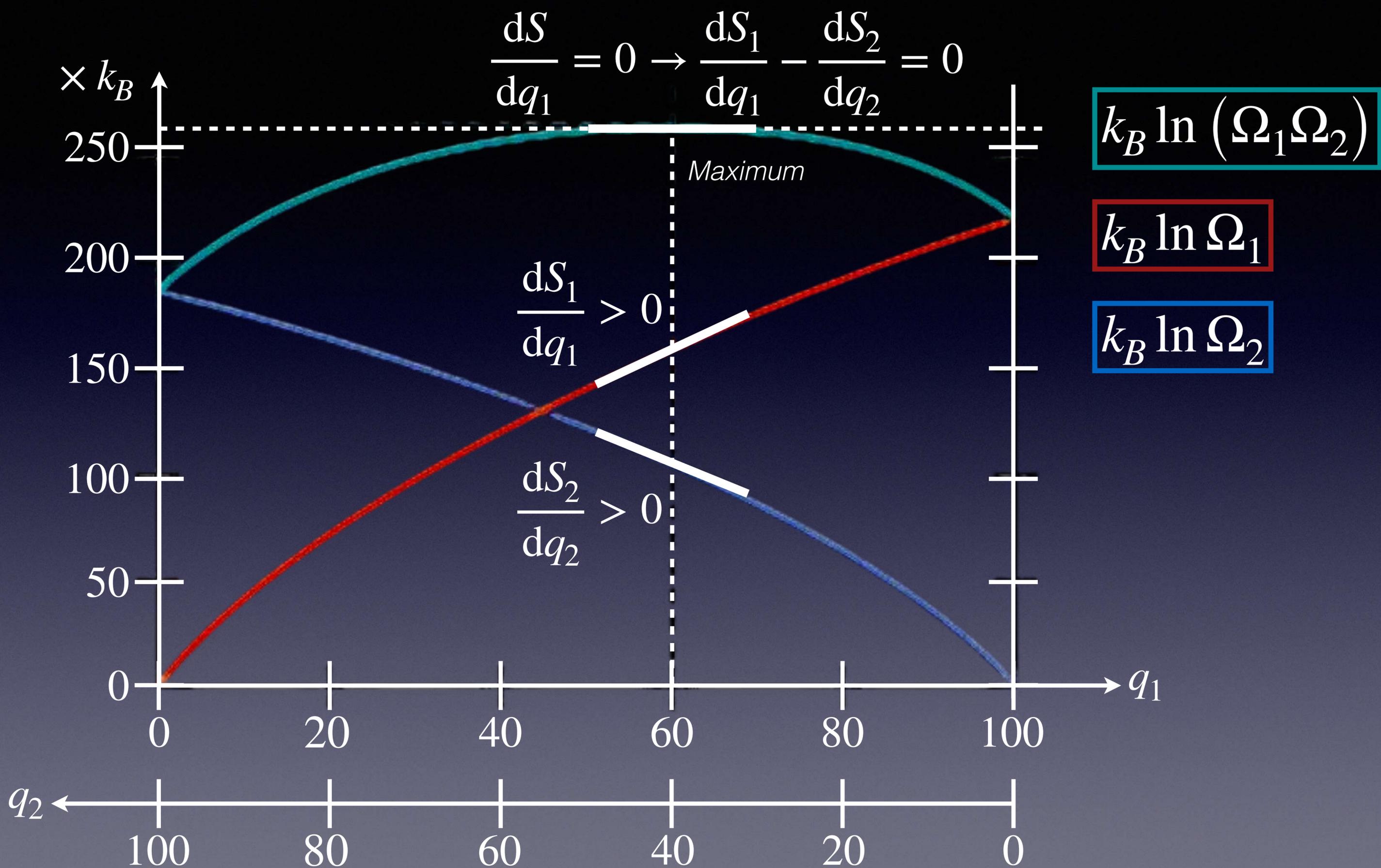
Jeder Prozess, bei dem die Entropie eines Systems zunimmt, ist im technischen, physikalischen Sinne „irreversibel“: Ein umgekehrter Film des Prozesses sieht „seltsam“ aus. Jeder Prozess, bei dem sich die Entropie des Systems nicht ändert, ist jedoch im Prinzip „reversibel“, und es gibt Prozesse, die annähernd oder nahezu reversibel sind. Ein Kugel aus Stahl, die senkrecht auf eine Stahlplatte aufprallt, steigt beispielsweise fast auf dieselbe Höhe zurück, aus der sie fallen gelassen wurde, und dies stellt einen (annähernd) reversiblen Prozess dar, da das System (fast) in seinen ursprünglichen Zustand zurückkehrt.

Was ist eigentlich Temperatur?

Bis jetzt haben wir die Temperatur intuitiv mit der durchschnittlichen Energie eines Moleküls in Verbindung gebracht. Das Konzept der Entropie ermöglicht eine tiefere Verbindung zwischen unseren makroskopischen Messungen der Temperatur und einer grundlegenden, atomaren, statistischen Sichtweise von Materie und Energie. Wir werden eine statistisch fundierte Definition der Temperatur entwickeln.

Betrachten wir dazu noch einmal unsere beiden Blöcke. Beim Maximum der Gesamtentropie $S_{\text{tot}} = S_1 + S_2$ gilt folgende Beziehung:

$$\frac{dS_{\text{tot}}}{dq_1} = \frac{dS_1}{dq_1} + \frac{dS_2}{dq_1} = 0 .$$



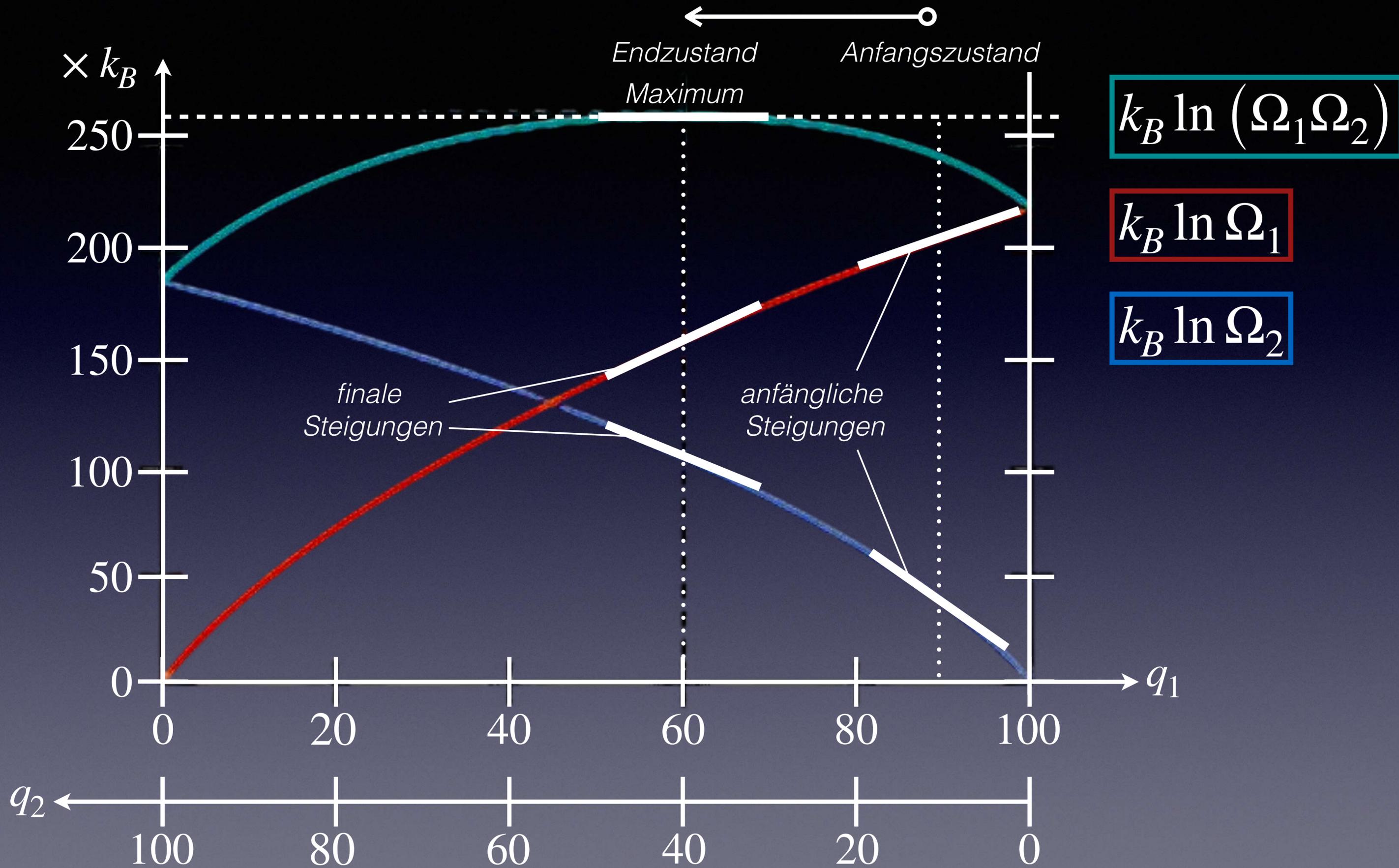
Aus der vorangehenden Darstellung können wir erkennen, dass für den Punkt maximaler Entropie, im Gleichgewicht

$$\frac{dS_1}{dq_1} = \frac{dS_2}{dq_2}$$

gilt. Welche physikalische Eigenschaft können diese Ableitungen darstellen? Welche physikalische Eigenschaft der Blöcke ist dieselbe, wenn die beiden Blöcke das thermische Gleichgewicht erreichen?

Im Endzustand erreichen die Blöcke die gleiche Temperatur. Die Ableitung der Entropie nach der Energie sollte also „irgendwie“ mit der Temperatur zusammenhängen.

Um zu sehen, wie diese Beziehung aussieht, nehmen wir an, dass im Anfangszustand der erste Block $q_1 = 90$ Quanten enthielt und der zweite Block nur $q_2 = 10$ Quanten (siehe nächste Folie). Für den Anfangszustand beachte man, dass die anfängliche Steigung der Entropiekurve für Block 2 steiler ist als die anfängliche Steigung der Entropiekurve für Block 1. Wenn wir also ein Energiequant von Block 1 entfernen und es Block 2 zuführen, erhöhen wir die Entropie S_2 in Block 2 stärker als wir die Entropie S_1 in Block 1 verringern. Die Gesamtentropie $S_{\text{tot}} = S_1 + S_2$ nimmt bei diesem Vorgang zu.



Es liegt auf der Hand, dass Block 1 die höhere Temperatur haben muss, da er im Durchschnitt Energie an Block 2 abgibt, so dass die Gesamtentropie S zunimmt.

Zu Beginn hat Block 1 die höhere Temperatur, und $\left| dS_1/dq_1 \right|$ ist die kleinere Steigung. Block 2 hat anfangs die niedrigere Temperatur, und $\left| dS_2/dq_2 \right|$ ist die größere Steigung.

Da Block 1 die höhere Temperatur $T_1 > T_2$ und die geringere Steigung $dS_1/dq_1 < -dS_2/dq_2$ aufweist, scheint es möglich, dass $1/T_1 \propto dS_1/dq_1$ (allgemein $1/T \propto dS/dq$) gilt.

Daher definieren wir die Temperatur T durch

$$\frac{1}{T} \equiv \frac{dS}{dE_{\text{int}}} = k_B \frac{d(\ln \Omega)}{dE_{\text{int}}} .$$

Da die Größe q eines Energiequants für verschiedene Systeme unterschiedlich ist, verwenden wir hier E_{int} anstelle von q . Dabei gilt

$$E_{\text{int}} = q\hbar \sqrt{\frac{k_{s,i}}{m_a}} .$$

Je größer die Abhängigkeit der Entropie S eines Objekts von der internen Energie E_{int} ist, desto „begieriger“ ist das Objekt, Energie aufzunehmen, um zur Erhöhung der Gesamtentropie des Gesamtsystems beizutragen. Es wird dies tun, wenn es Energie von einem anderen Objekt aufnehmen kann, das eine geringere Abhängigkeit der Entropie von der Energie hat, da die Entropie des zweiten Objekts weniger stark abnimmt als die Entropie des ersten Objekts zunimmt.

Je geringer die Abhängigkeit der Entropie S von der internen Energie E_{int} , desto weniger „zögert“ das Objekt, Energie abzugeben und seine eigene Entropie zu verringern, falls es seine (innere) Energie an ein Objekt mit einer größeren Abhängigkeit der Entropie von der Energie abgeben kann.

Formal sollten wir (präziser) schreiben, dass es sich um eine „partielle Ableitung“ handelt

$$\frac{1}{T} \equiv \frac{\partial S}{\partial E_{\text{int}}} = k_B \frac{\partial (\ln \Omega)}{\partial E_{\text{int}}},$$

was bedeutet, dass wir alles außer S und E_{int} konstant halten, wenn wir die Ableitung nehmen. Insbesondere halten wir das Volumen V konstant, was bedeutet, dass wir keine Arbeit am System verrichten. In diesem Fall können wir auch schreiben

$$\frac{1}{T} \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial E_{\text{int}}} \right)_V \text{ (konstantes Volumen) .}$$

Man kann fragen, ob mit dem Energieaustausch in Form von Arbeit W eine Entropieänderung ΔS der Umgebung verbunden ist. Die Antwort lautet nein für Prozesse, die reversibel sind.

Der Energietransfer Q , der durch einen Temperaturunterschied zwischen sich berührenden Objekten verursacht wird, ist ein „ungeordneter“ Energietransfer und geht mit einer Entropieänderung einher. Arbeit W ist dagegen eine „organisierte“ Energieübertragung und hat in vielen Situationen keinen Einfluss auf die Entropie S . Es würde den Rahmen dieser Foliensammlung sprengen, dies rigoros zu beweisen.

Die Übertragung von Energie in ein System aufgrund einer Temperaturdifferenz in Höhe von Q , mit $\Delta E_{\text{int}} = Q$, führt zu einer Entropieänderung ΔS dieses Systems. Für annähernd konstante Temperatur gilt

$$\Delta S \approx \frac{Q}{T} .$$

Wenn der Betrag von Q groß ist und eine große Temperaturänderung in einem System verursacht, müssen wir die Beiträge zur Entropieänderung aufaddieren (integrieren).

Kontrollpunkt 2

K2.1: In ein System wurde aufgrund eines Temperaturunterschieds, bei konstantem Volumen, 5000 J Energie übertragen. Die Entropie des Systems erhöhte sich dabei um 10 J/K . (1) Wie hoch war die ungefähre Temperatur T des Systems, wenn man annimmt, dass sie sich nicht sehr stark verändert hat?

Wärmekapazität eines Festkörpers

Die Wärmekapazität C eines Festkörpers ist durch

$$C \equiv \frac{dQ}{dT}$$

definiert, wobei sie sich zumeist auf ein Mol oder ein Atom eines Stoffs bezieht. Die spezifische Wärmekapazität c erhalten wir gemäß

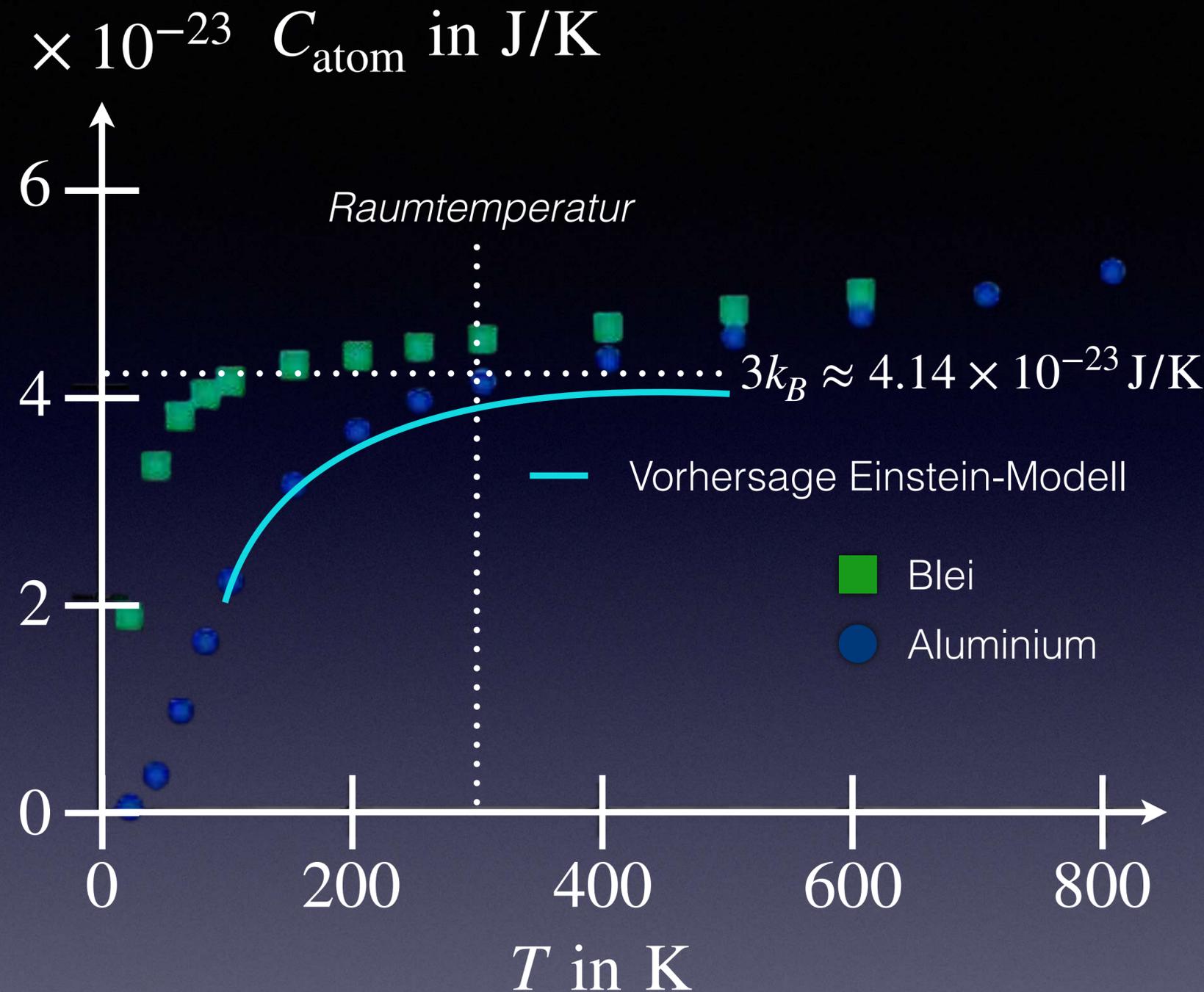
$$c \equiv \frac{C}{M} = \frac{1}{M} \frac{dQ}{dT}$$

nach Division durch die Masse M des Festkörpers.

Die spezifische Wärmekapazität ist i.d.R. abhängig von der Temperatur, dem Druck sowie dem Aggregatzustand.

Die spezifische Wärmekapazität einer Substanz, insbesondere eines Gases, kann deutlich höher sein, wenn sie sich beim Erhitzen ausdehnen kann (spezifische Wärmekapazität c_p bei konstantem Druck), als wenn sie in einem geschlossenen Gefäß erhitzt wird, das eine Ausdehnung verhindert (spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen c_v).

Für Blei und Aluminium sind Messergebnisse der Wärmekapazität nebenstehend dargestellt. Um den Vergleich zu erleichtern, sind sie als Wärmekapazität (J/K) pro Atom aufgetragen. Man beachte, dass sich die Wärmekapazität beider Stoffe bei niedrigen Temperaturen drastisch mit der Temperatur ändert. Auf den ersten Blick ist nicht ersichtlich, warum dies der Fall sein sollte, und in der Tat wurde diese Temperaturabhängigkeit von der um 1800 entwickelten klassischen Theorie nicht vorhergesagt. Beachte auch, dass bei Raumtemperatur und darüber die spezifische Wärme (pro Atom) beider Stoffe in etwa gleich ist.



Gemessene Wärmekapazitäten von Blei und Aluminium, dargestellt auf einer auf das einzelne Atom bezogenen Basis. Vorhersage aus Einstein-Modell für Aluminium (schematisch).

Unser einfaches Modell eines Festkörpers als Ansammlung unabhängiger harmonischer Oszillatoren passt erstaunlich gut zu den experimentellen Daten über einen großen Temperaturbereich. Die Abweichung der experimentellen Daten von der Vorhersage bei sehr hohen Temperaturen deutet darauf hin, dass ein einfacher harmonischer Oszillator bei diesen Temperaturen kein gutes Modell für die Atome in einem Festkörper ist. Bei hohen Quantenniveaus ist die Kurve der potenziellen Energie des harmonischen Oszillators eine schlechte Annäherung an die tatsächliche Kurve der potenziellen Energie, die die interatomaren Wechselwirkungen beschreibt.

Beachte, dass bei Raumtemperatur die Wärmekapazität näherungsweise $3k_B$ beträgt. Dieser Wert stimmt recht gut mit der gemessenen spezifischen Wärme einer Vielzahl von Substanzen bei „normalen“ Temperaturen überein.

Der Hauptunterschied zwischen unserem Einstein-Modell und früheren klassischen Modellen, die keine Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme vorhersagten, liegt in den diskreten Energieniveaus der atomaren Oszillatoren. In einer Situation, in der die durchschnittliche Energie pro eindimensionalem Oszillator ungefähr $k_B T$ beträgt und im Vergleich zu einem Energiequant $\hbar\omega_0$ groß ist, macht die Quantisierung der Energie keinen großen Unterschied in der Analyse. Andererseits ist die durchschnittliche Energie pro eindimensionalem Oszillator bei niedrigen Temperaturen mit einem $\hbar\omega_0$ vergleichbar oder sogar kleiner, und die kontinuierlichen, nicht quantenbasierten Berechnungen sind dann nicht mehr gültig. Die klassische Theorie lieferte deshalb keine Erklärung für die abnehmende Wärmekapazität bei sehr niedrigen Temperaturen.

Die Tatsache, dass die Wärmekapazität für alle Materialien bei sehr niedrigen Temperaturen abnimmt, hat praktische Auswirkungen. So ist es zum Beispiel schwierig, eine Probe auf eine sehr niedrige Temperatur abzukühlen. Die Abkühlung einer Probe hängt im Wesentlichen davon ab, dass die Probe mit einer „Senke“ in Kontakt gebracht wird, d. h. mit einem großen Objekt, das bereits eine niedrigere Temperatur hat, so dass aufgrund des Temperaturunterschieds Energie aus der Probe in die Senke übertragen wird, wodurch die Temperatur der Probe gesenkt und die Temperatur der Senke nicht sehr stark erhöht wird. Bei sehr niedrigen Temperaturen hat die Senke jedoch eine geringe spezifische Wärme, so dass dies schwer zu erreichen ist.

Wir wollen nun eine kleine Beispielrechnung für ein aus Blei ${}_{82}^{207}\text{Pb}$ aufgebautes Nanopartikel durchführen.

In Kapitel 4 haben wir anhand des Elastizitätsmoduls von Blei festgestellt, dass die effektive interatomare Federsteifigkeit etwa $k_{s,i} \approx 5 \text{ N/m}$ beträgt. (1) Wie hoch ist die ungefähre Temperatur eines Nanopartikels, das aus 3 Bleiatomen besteht, wenn 5 Energiequanten im Nanopartikel vorhanden sind? (2) Wie hoch ist die ungefähre Wärmekapazität (pro Atom) bei dieser Temperatur? (3) Vergleiche das Ergebnis mit der ungefähren Wärmekapazität (pro Atom) für Blei bei hohen Temperaturen, z.B. Raumtemperatur.

Da in dem Einstein-Modell ein Atom über „Federn“ an festen Wänden befestigt ist, müssen wir den aus dem Elastizitätsmodul abgeleiteten Wert für $k_{s,i}$ um den Faktor 4 (zwei Federn, halbe Länge der Feder) vergrößern, also $k_{s,i} \approx 20 \text{ N/m}$ verwenden.

Energiequantum, mit $m_a \approx 207 \times u \approx 207 \times 1.7 \times 10^{-27} \text{ kg}$ folgt

$$\hbar\omega_0 = \hbar\sqrt{\frac{k_{s,i}}{m_a}} \approx 7.92 \times 10^{-22} \text{ J} .$$

Für $N = 9$ Oszillatoren und q Quanten erhalten wir:

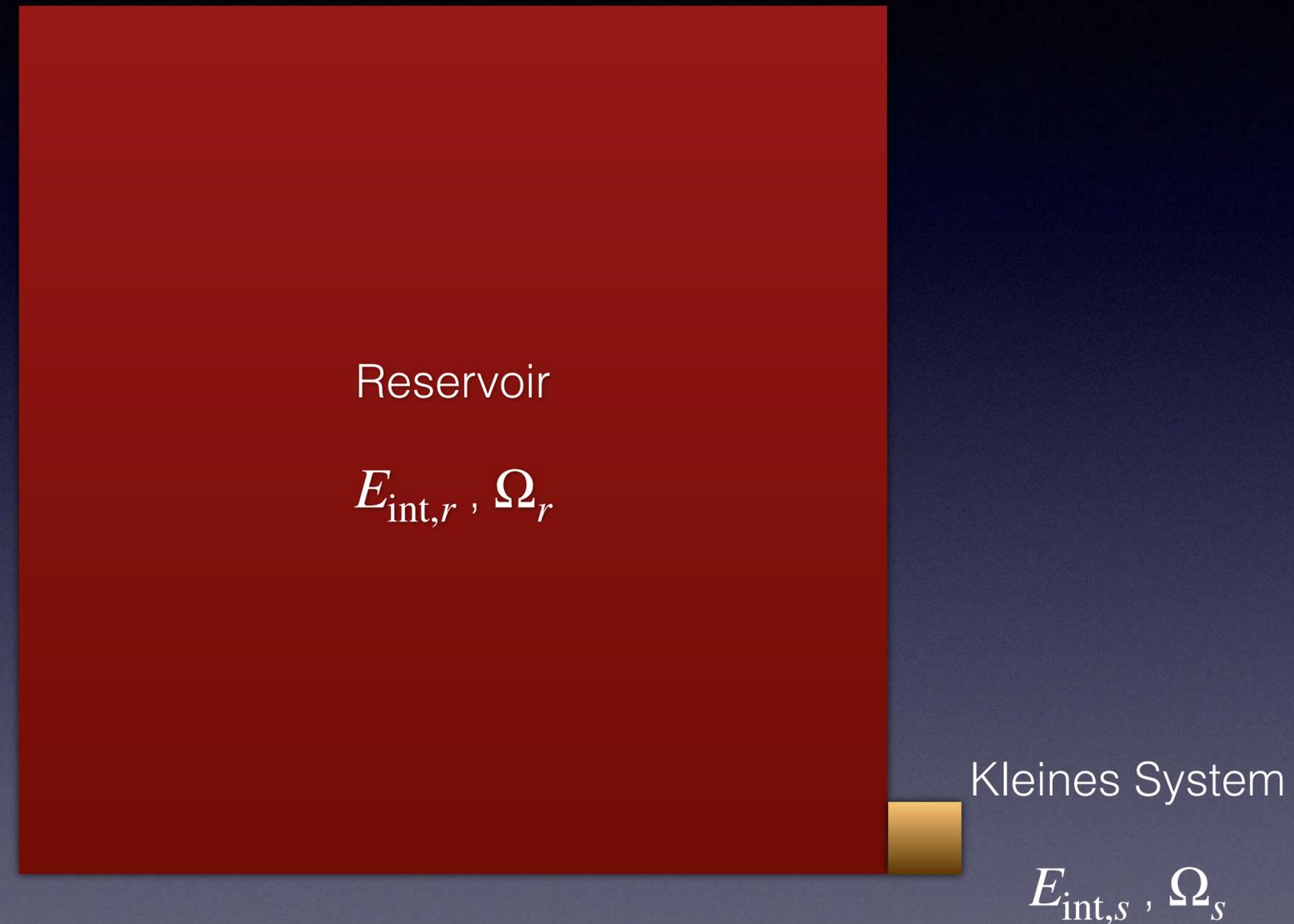
Quanten	Mikrozustände	$\ln(\text{Mikrozustände})$	Temperatur in K	Wärmekapazität in J/K
1	9	2.20		
2	45	3.81	39.44	
3	165	5.11	48.03	2.31
4	495	6.20	55.99	2.48
5	1287	7.16	63.41	2.51
6	3003	8.01	71.23	
7	6435	8.77		

Hinweis: Temperatur und Wärmekapazität werden für ein Intervall $\Delta E = 2\hbar\omega_0$ berechnet. Die Wärmekapazität bezieht sich auf ein Atom, deren Zahlenwerte sind mit 10^{-23} zu multiplizieren. Zum Vergleich: $3k_B \approx 4.14 \times 10^{-23}$ J/K.

Die Boltzmann-Verteilung

Wie ändert sich die Dichte der Erdatmosphäre mit zunehmender Höhe?
Wie verändert sich die Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle in einem Gas mit zunehmender Temperatur des Gases? Bisher haben wir uns hauptsächlich mit dem thermischen Gleichgewicht zweier Blöcke befasst und damit, wie das thermische Gleichgewicht als diejenige Energieverteilung zwischen den beiden Blöcken zustande kommt, die (bei weitem) die größte Anzahl von Möglichkeiten zur Anordnung der Quanten bietet. Was können wir über die Wahrscheinlichkeit sagen, dass eine bestimmte Energiemenge mit einem bestimmten Atom oder Oszillator verbunden ist? Die Beantwortung dieser Frage führt uns zur **Boltzmann-Verteilung**, die Aufschluss über das Verhalten einer Vielzahl von physikalischen, chemischen und biologischen Phänomenen gibt.

Betrachte ein großes System in Kontakt mit einem kleinen System, wie nebenstehend dargestellt. Die beiden Systeme sind von ihrer Umgebung isoliert und teilen sich eine feste Menge an Energie. Die Energie und die Temperatur des großen Systems können sich nicht sehr stark ändern, daher bezeichnen wir das große System als ein „Reservoir“ mit nahezu konstanter Temperatur, das das kleine System immer auf nahezu derselben Temperatur hält.



Die Entropie Ω des Gesamtsystems (Reservoir plus kleines System) wird rasch zunehmen, wenn Energie vom kleinen System in das Reservoir übertragen wird, weil diese Energie im großen System auf eine sehr viel größere Anzahl von Mikrozuständen verteilt werden kann, als im kleinen System verfügbar waren. Da wir erwarten, dass die Gesamtentropie zunimmt, gehen wir davon aus, dass der größte Teil der Gesamtenergie im Reservoir zu finden sein wird und nur wenig Energie im kleinen System. Wir werden zeigen, wie man diese Idee quantitativ umsetzen kann.

Seien $\Omega_r(E_{\text{int},r})$ die Anzahl der Mikrozustände im Reservoir, wenn die Energiemenge im Reservoir gleich $E_{\text{int},r}$ ist. Analog dazu sei $\Omega_s(E_{\text{int},s})$ die Anzahl der Mikrozustände in dem kleinen System, wenn dieses eine Energiemenge $E_{\text{int},s}$ hat. Es gelte $E_{\text{int},r} \gg E_{\text{int},s}$. Die Gesamtenergie des Systems ist $E_{\text{int,tot}} = E_{\text{int},r} + E_{\text{int},s}$, was eine Konstante ist, da die beiden Systeme von ihrer Umgebung isoliert sind. Die Gesamtzahl der Mikrozustände des kombinierten Systems ist $\Omega(E_{\text{int,tot}})$, was ebenfalls eine Konstante ist.

Die Anzahl der Anordnungsmöglichkeiten für $E_{\text{int},r}$ im Reservoir und $E_{\text{int},s}$ im kleinem System ist $\Omega_r(E_{\text{int},r}) \cdot \Omega_s(E_{\text{int},s})$, während die Gesamtzahl der Anordnungsmöglichkeiten im kombinierten System $\Omega(E_{\text{int,tot}})$ ist.

Daher ist die Wahrscheinlichkeit $P(E_{\text{int},s})$ für eine Aufteilung der Energie, mit $E_{\text{int},s}$ im kleinen System, gegeben durch

$$P(E_{\text{int},s}) = \frac{\Omega_r(E_{\text{int},r}) \Omega_s(E_{\text{int},s})}{\Omega(E_{\text{int},\text{tot}})} .$$

Der wahrscheinlichste Wert für $E_{\text{int},s}$ ist Null, denn je mehr Energie dem großen System entzogen und dem kleinen System zugeführt wird, desto weniger Mikrozustände gibt es im großen System (ohne eine vergleichbare Zunahme im kleinen System), was eine Abnahme der Gesamtentropie bedeuten würde.

Uns interessiert nun, wie rasch $P(E_{\text{int},s})$ abnimmt, wenn wir mehr und mehr Energie in das kleine System transferieren. Dazu logarithmieren wir die vorangehende Gleichung und multiplizieren beide Seiten mit k_B . Wir erhalten dann (ohne die E_{int}):

$$k_B \ln P = k_B \ln \Omega_r + k_B \ln \Omega_s - k_B \ln \Omega, \text{ oder}$$

$$k_B \ln P(E_{\text{int},s}) = S_r(E_{\text{int},r}) + S_s(E_{\text{int},s}) - S(E_{\text{int,tot}}) .$$

Wir betrachten zunächst S_r für $E_{\text{int},r} = E_{\text{int,tot}} - E_{\text{int},s}$. Für $E_{\text{int},s} \ll E_{\text{int,tot}}$ können wir S_r durch folgende Gerade approximieren:

$$S_r(E_{\text{int},r}) = S_r(E_{\text{int,tot}}) - \frac{dS_r(E_{\text{int},r})}{dE_{\text{int},r}} E_{\text{int},s}.$$

Im Reservoir ist $T_r \simeq \text{const}$ und damit $dS_r(E_{\text{int},r})/dE_{\text{int},r} = 1/T_r$, also

$$S_r(E_{\text{int},r}) = S_r(E_{\text{int,tot}}) - \frac{E_{\text{int},s}}{T_r}.$$

Aus

$$k_B \ln P(E_{\text{int},s}) = S_r(E_{\text{int},r}) + S_s(E_{\text{int},s}) - S(E_{\text{int,tot}})$$

erhalten wir dann

$$k_B \ln P(E_{\text{int},s}) = S_r(E_{\text{int,tot}}) - \frac{E_{\text{int},s}}{T_r} + S_s(E_{\text{int},s}) - S(E_{\text{int,tot}}) .$$

Auf der rechten Seite sind der erste und der letzte Term konstant. Wir dividieren durch k_B und erheben beide Seiten zur Potenz von e .

$$P(E_{\text{int},s}) = A \Omega_s(E_{\text{int},s}) e^{-\frac{E_{\text{int},s}}{k_B T}}$$

Wir haben die Wahrscheinlichkeit berechnet, eine kleine Energiemenge $E_{\text{int},s}$ in einem kleinen System zu finden, das in Kontakt mit einem großen Reservoir steht. Zu Ehren des österreichischen Physikers, der im 19. Jahrhundert die statistische Mechanik entwickelte, wird dies als Boltzmann-Verteilung bezeichnet.

Darin wird die e -Funktion mit Boltzmann-Faktor bezeichnet, und $\Omega_s(E_{\text{int},s})$ entspricht der Anzahl der Mikrozustände im kleinen System bei der Energie $E_{\text{int},s}$.

Dieses Ergebnis ist sehr allgemein und gilt für eine große Vielfalt von Phänomenen. In vielen Situationen ändert sich die Anzahl der Mikrozustände $\Omega_s(E_{\text{int},s})$ viel langsamer mit der Energie als der Boltzmann-Faktor. In diesem Fall kann das qualitative Verhalten des Systems einfach aus der Exponentialfunktion bestimmt werden.

Da der Exponent negativ ist, liegt das Maximum der Exponentialfunktion bei $E_{\text{int},s} = 0 \text{ J}$, so dass man das System am ehesten in seinem Grundzustand vorfindet. Dies stimmt mit unserer Erwartung überein, dass die Übertragung von Energie aus dem (großen) Reservoir in das kleine System die Anzahl der gesamten Mikrozustände verringert und damit eine Abnahme der Entropie für das kombinierte System verursacht, was jedoch recht unwahrscheinlich ist.

Falls die Temperatur so niedrig ist, dass sie im Vergleich zur Energie $E_1 = E_0 + \hbar\omega_0$ des ersten angeregten Zustands gering ist, ist es unwahrscheinlich, dass sich das System jemals in einem seiner angeregten Zustände befindet. Das System ist dann thermisch inert, da die Wahrscheinlichkeit, dass eine bestimmte Energiemenge aufgenommen wird, sehr gering ist. Ist die Temperatur dagegen hoch genug, so dass $k_B T > E_1$ ist, dann findet man das System manchmal in einem seiner angeregten Zustände, obwohl immer noch gilt, dass das System am wahrscheinlichsten in seinem Grundzustand zu finden ist.

Die Boltzmann-Verteilung hat weitreichende Konsequenzen. So sind beispielsweise die chemischen und biochemischen Reaktionsgeschwindigkeiten in der Regel stark von der Temperatur abhängig, da sich die Reaktanten bei höheren Temperaturen schneller bewegen und sich in angeregten Zuständen befinden können. Auch physikalische Reaktionen sind davon betroffen. Bei den sehr hohen Temperaturen, die im Inneren unserer Sonne herrschen, sind die kinetischen Energien hoch genug, um die elektrische Abstoßung zwischen den Kernen zu überwinden und die Kerne in Kontakt zu bringen, so dass sie thermonukleare Fusionsreaktionen eingehen können. Ein Gas wird zu einem Plasma, wenn die Temperatur so hoch ist, dass $k_B T$ mit der Ionisierungsenergie vergleichbar wird.

Kontrollpunkt 3

K3.1: Zeige, dass bei Raumtemperatur $k_B T \approx \frac{1}{40} \text{ eV}$ ist. Es ist nützlich, sich dieses Ergebnis einzuprägen, denn es sagt viel darüber aus, welche Phänomene bei Raumtemperatur wahrscheinlich sind und welche nicht.

Wenn ein mikroskopisches System (z. B. ein einzelner Oszillator) mit einem großen System in Kontakt steht, wird die Wahrscheinlichkeit, eine bestimmte Energiemenge im mikroskopischen System zu finden, durch die Boltzmann-Verteilung bestimmt.

Man kann sich dies auf zwei Arten vorstellen. Die erste besteht darin, sich vorzustellen, dass man die Energie in diesem bestimmten System wiederholt im Laufe der Zeit misst und die Ergebnisse aufzeichnet. Der Anteil der Ergebnisse, der eine bestimmte Energie angibt, wird durch die Boltzmann-Verteilung vorhergesagt.

Eine zweite Möglichkeit besteht darin, dass man eine große Anzahl identischer Systeme zusammenstellt, die jeweils mit einem großen System in Kontakt stehen, und einen „Schnappschuss“ macht, bei dem die Energie jedes Systems gleichzeitig erfasst wird. Der Anteil der Systeme mit einer bestimmten Energie wird durch die Boltzmann-Verteilung vorhergesagt.

Der zweite Ansatz (viele Systeme) gibt uns auch die Möglichkeit, die Energieverteilung in einem einzigen großen System vorherzusagen. Betrachten wir zum Beispiel ein System, das aus allen Luftmolekülen in einem Raum besteht. Stelle dir vor, dass jedes Molekül nummeriert ist: 1, 2, 3 ... Man könnte das Molekül 1 als ein mikroskopisches System betrachten, das mit dem großen System, das aus allen anderen Molekülen (2, 3, ...) besteht, in Kontakt steht. Man könnte aber auch 2 als das mikroskopische System betrachten, das mit allen anderen Molekülen (1, 3, ...) in Kontakt steht. Mit Hilfe der Boltzmann-Verteilung können wir den Anteil aller Moleküle im Raum vorhersagen, die eine bestimmte Energie haben.

Die Boltzmann-Verteilung in einem Gas

Die Boltzmann-Verteilung gilt für jede Art von System - nicht nur für einen Festkörper. Als Hauptanwendung der Boltzmann-Verteilung werden wir ein Gas untersuchen, das aus Molekülen besteht, die kaum miteinander wechselwirken (keine Anziehungs- oder Abstoßungskräfte, kein Volumen, Punktteilchen, ...). Dies entspricht einem sogenannten „idealen Gas“ und jedem realen Gas mit ausreichend geringer Dichte, bei dem sich die Moleküle nur selten nahe kommen.

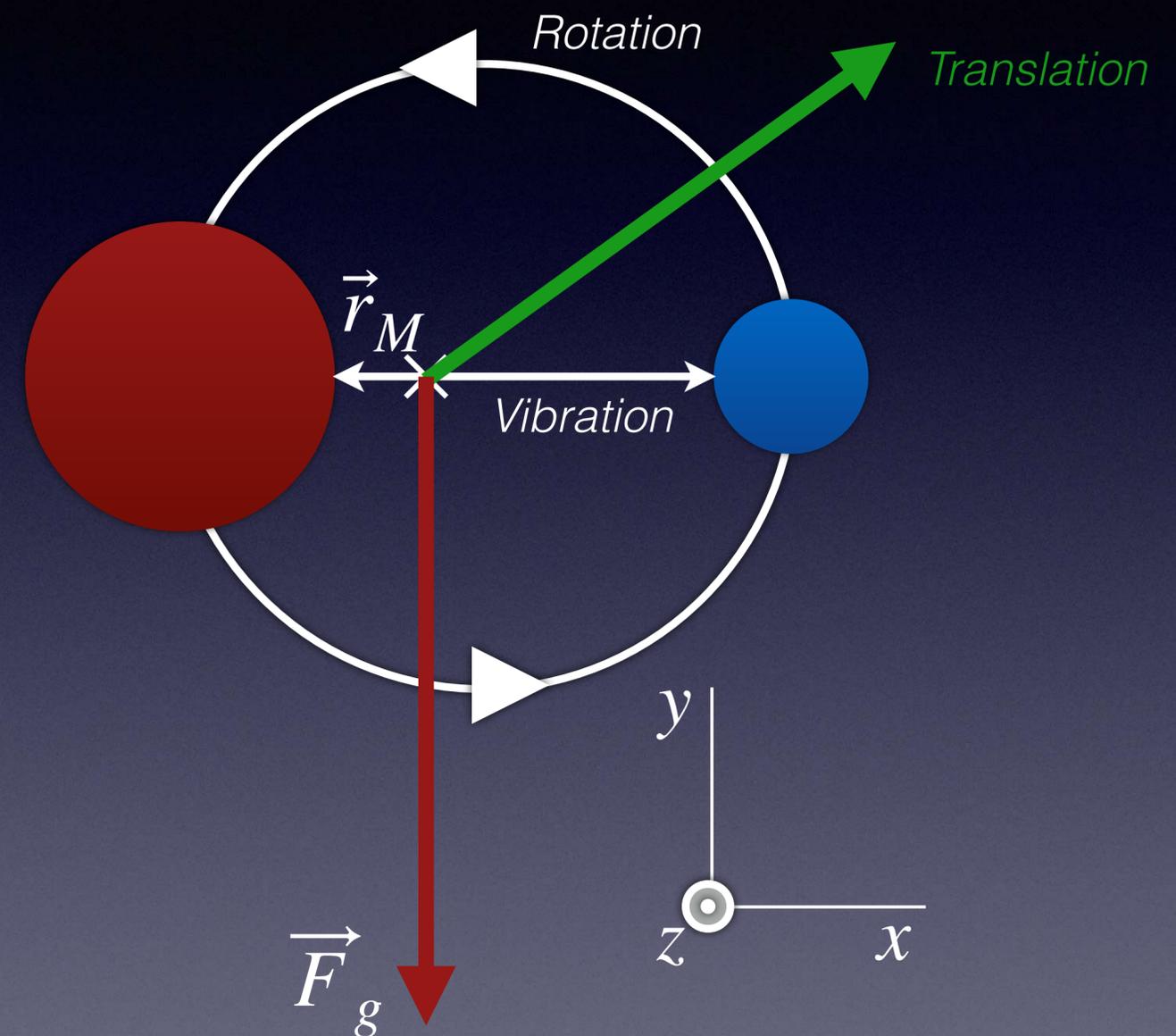
Um die Boltzmann-Verteilung anwenden zu können, benötigen wir eine Gleichung für die Energie E eines Moleküls im Gas. Wir vernachlässigen die Ruheenergie sowie jegliche angeregte Zustände (Kern, Elektronen), da bei gewöhnlichen Temperaturen nicht genug Energie in der Umgebung vorhanden ist, um das Molekül in einen angeregten Zustand zu bringen.

Die Energie E eines einzelnen Gasmoleküls im Gravitationsfeld nahe der Erdoberfläche ist gegeben durch (vereinfachte Schreibweise)

$$E = E_{\text{trans}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} + Mgy_M$$

Der Kürze halber sprechen wir von der „Energie E des Gasmoleküls“, aber natürlich gilt die potenzielle Gravitationsenergie in Wirklichkeit für das System Gasmolekül plus Erde.

In einem realen Gas mit etwas höherer Dichte können wir die (hier vernachlässigte) potenzielle Energie, die mit den zwischenmolekularen Kräften verbunden ist, möglicherweise nicht weglassen.



Wenn die Temperatur T überall im (idealen) Gas gleich ist, ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein bestimmtes Molekül eine bestimmte Energiemenge hat, proportional zu

$$\Omega(E) e^{-\left(E_{\text{trans}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} + Mgy_M\right)/\left(k_B T\right)} .$$

Wir unterteilen das Gas gedanklich in zwei Systeme: ein bestimmtes Molekül von Interesse und alle übrigen Moleküle. Diese beiden Systeme befinden sich im thermischen Gleichgewicht, da die Gasmoleküle ständig miteinander kollidieren und Energie austauschen können. Die Energie für das eine „interessante“ Molekül wird dann voraussichtlich der Boltzmann-Verteilung folgen.

Es ist sinnvoll, die Terme des Boltzmann-Faktors wie folgt zu gruppieren:

$$e^{-\frac{E_{\text{trans}}}{k_B T}} \cdot e^{-\frac{E_{\text{vib}}}{k_B T}} \cdot e^{-\frac{E_{\text{rot}}}{k_B T}} \cdot e^{-\frac{Mgy_M}{k_B T}} .$$

Die erste Faktor ist mit der Verteilung der (translatorischen) Geschwindigkeiten verbunden, der zweite mit der Verteilung der Schwingungsenergie, der dritte mit der Verteilung der Rotationsenergie, und der vierte mit der Verteilung der Positionen $\langle x, y, z \rangle$. Wir werden nachfolgend jeden dieser Faktoren einzeln betrachten.

Eine auffällige Eigenschaft der Erdatmosphäre ist, dass die Luftdichte und der Luftdruck im Hochgebirge deutlich geringer sind als auf Meereshöhe. Können wir das erklären? Um das Hauptproblem, nämlich die Veränderung der Dichte mit der Höhe, zu verstehen, nehmen wir vereinfachend an, dass die Temperatur T überall dieselbe ist, also unabhängig vom Ort, insbesondere der Höhe ist. Wir konzentrieren uns auf den Teil der Boltzmann-Verteilung, der von der Position abhängt, für den die Verteilung proportional zur Wahrscheinlichkeit ist, ein bestimmtes Molekül zwischen x und $x + dx$, y und $y + dy$ sowie z und $z + dz$ zu finden:

$$e^{-\frac{Mgy}{k_B T}} dx dy dz .$$

Wir erkennen keine Variation in x - und z -Richtung. In vertikaler Richtung nimmt jedoch die Wahrscheinlichkeit mit zunehmender Höhe exponentiell ab.

Anders betrachtet: unsere Exponentialfunktion zeigt uns, wie die Anzahl der Gasmoleküle pro Volumeneinheit in der Atmosphäre von der Höhe abhängt, denn indem sie uns etwas über das Verhalten eines repräsentativen Moleküls verrät, sagt sie auch etwas über alle Moleküle aus.

Es sei nochmals darauf hingewiesen, dass $k_B T$ der wichtigste Faktor für das Verständnis des statistischen Verhaltens der Materie ist. Hier legt er den Maßstab für die Veränderung der Teilchendichte der Atmosphäre mit der Höhe fest. Für $y_M = k_B T / (Mg)$ sinkt die Teilchendichte auf $1/e$ -fache des Wertes auf Meereshöhe ab.

Als nächstes betrachten wir die Verteilung der translatorischen Geschwindigkeiten $\vec{v}_M = \langle v_x, v_y, v_z \rangle$ der Moleküle. Wenn das Gas in einem Behälter eingeschlossen ist, sind die Energieniveaus in Bezug auf Impuls und Höhe diskret, aber unter fast allen Bedingungen ist die Größe der Energiequanten so klein im Vergleich zu $k_B T$, dass es akzeptabel ist, einen Nicht-Quanten-Ansatz für diese Variablen zu wählen.

Wir sprechen hierbei von der Wahrscheinlichkeit, dass ein Gasmolekül eine Geschwindigkeitskomponente im Bereich zwischen v_x und $v_x + dv_x$ hat - für v_y und v_z analog. Hier betrachten wir Situationen mit $|dv_x| \ll |v_x|$ - für dv_y und dv_z analog.

Da wir an \vec{v}_M interessiert sind verwenden wir $\frac{1}{2}M \left| \vec{v}_M \right|^2$ als Ausdruck für die kinetische Energie der Translationsbewegung. Damit erhalten wir mit $\left| \vec{v}_M \right|^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$

$$e^{-\frac{Mv_x^2}{2k_B T}} \cdot e^{-\frac{Mv_y^2}{2k_B T}} \cdot e^{-\frac{Mv_z^2}{2k_B T}} .$$

Die Verteilung für jede Geschwindigkeitskomponente ist eine glockenförmige Kurve, eine so genannte „Gaußkurve“ (Normalverteilung oder Gauß-Verteilung). Damit ist der Durchschnittswert \bar{v}_x, \dots jeder Geschwindigkeitskomponente gleich Null, denn es ist genauso wahrscheinlich, dass sich ein Molekül nach rechts wie nach links bewegt, usw.

Sei im folgenden $v \equiv |\vec{v}_M|$. Im Geschwindigkeitsraum haben alle Zustände gleicher translatorischen kinetischer Energie den Abstand v zum Ursprung. Zum Intervall $[v, v + dv]$ gehört dann das Volumenelement $4\pi v^2 dv$. Folglich ist der Anteil von Molekülen gleich dem Produkt aus Volumenelement und Boltzmann-Faktor. Wir erhalten also

$$P(v) dv = 4\pi v^2 e^{-\frac{Mv^2}{2k_B T}} dv .$$

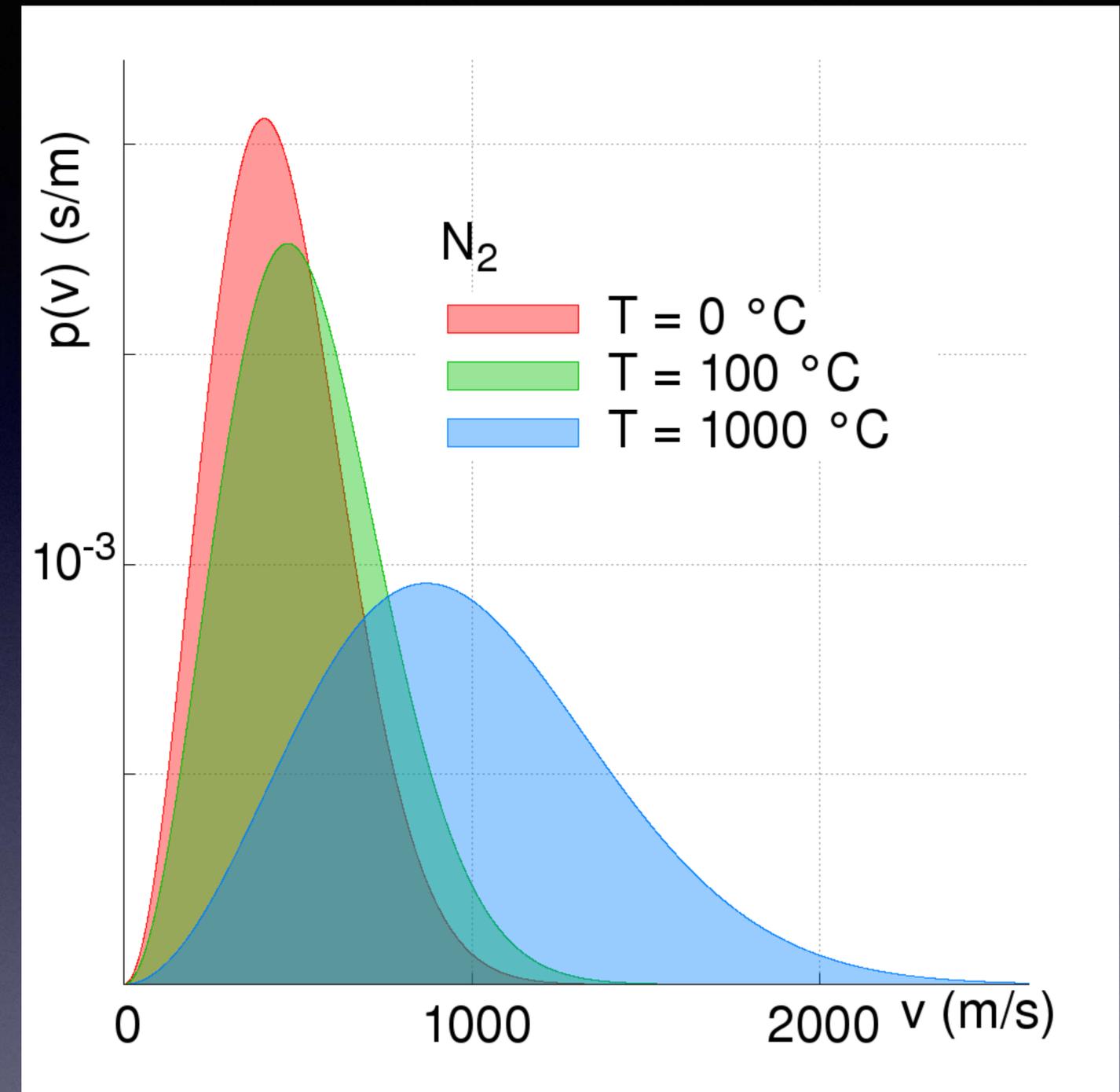
Durch partielle Integration und Normierung $\int_0^\infty P(v) dv \equiv 1$ erhalten wir die ...

... **Maxwell-Boltzmann-Verteilung** für ein Gas geringer Dichte:

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

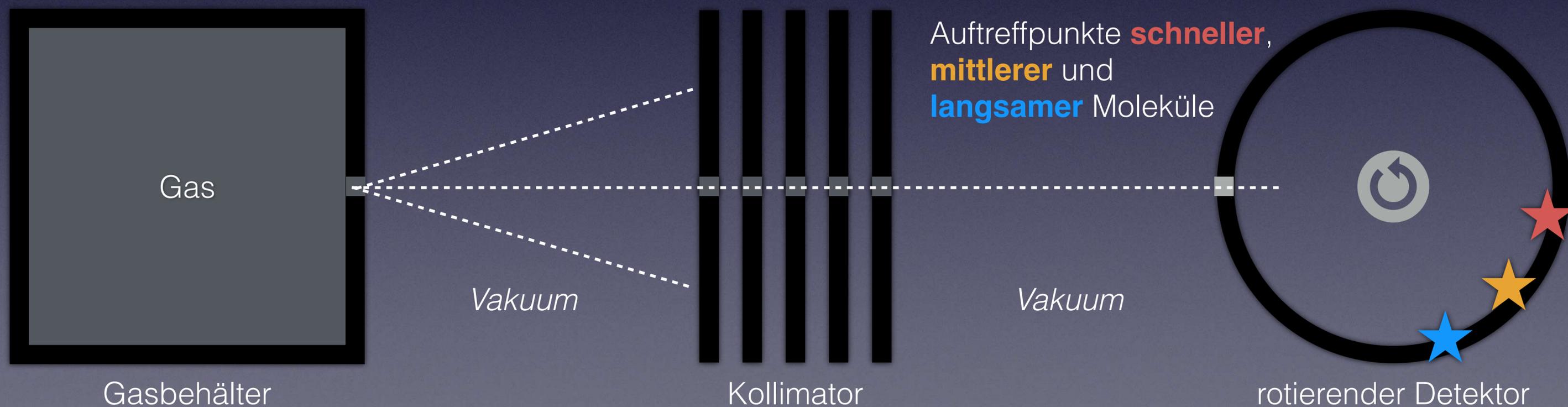
Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Molekül eines Gases eine Schwerpunktgeschwindigkeit $v \equiv \left| \vec{v}_M \right|$ im Bereich $[v, v + dv]$ hat, ist durch $P(v)$ gegeben.

Die Verteilungsfunktion für Stickstoff N_2 ist nebenstehend für drei verschiedene Temperaturen dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Durchschnittsgeschwindigkeit eines Stickstoffmoleküls etwa 450 m/s bei Raumtemperatur beträgt. Vorhersagen dieser Art wurden erstmals von James Clerk Maxwell Mitte des 19. Jahrhunderts gemacht, lange vor der Entwicklung der Quantenmechanik. Rückblickend betrachtet funktionierte dies, weil die Quantenniveaus der kinetischen Translationsenergie so dicht beieinander liegen, dass sie fast ein Kontinuum bilden, so dass das klassische Modell eine gute Annäherung darstellt.



Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit von Stickstoffmolekülen N_2 . Quelle: https://de.wikipedia.org/wiki/Maxwell-Boltzmann-Verteilung#/media/Datei:Mb_N2.png

Die tatsächliche Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle in einem beliebigen Gas kann experimentell gemessen werden. Man macht dazu ein winziges Loch in einen Gasbehälter und lässt die Moleküle in ein Vakuum entweichen. Die sich bewegenden Moleküle laufen durch Kollimations-Blenden und dann durch einen Schlitz in einer schnell rotierenden Trommel und treffen auf Detektoren auf der anderen Seite der Trommel. Solche Messungen bestätigen die Maxwellsche Vorhersage.



Immer dann, wenn die Energie einen Term enthält, der ein Quadrat einer Positions- oder Impulskomponente enthält, wie z. B. x^2 oder p_x^2 , sagt die klassische Theorie eine zugehörige durchschnittliche Energie von $k_B T/2$ voraus. Mit Hilfe von Tabellen (oder mit partieller Integration) kann gezeigt werden, dass

$$\overline{w^2} = \frac{\int_0^\infty w^2 e^{-\frac{w^2}{k_B T}} dw}{\int_0^\infty e^{-\frac{w^2}{k_B T}} dw} = \frac{1}{2} k_B T$$

ist. Der Durchschnittswert ergibt sich aus der Gewichtung der Werte mit der Wahrscheinlichkeit, diesen Wert zu finden; der Nenner sorgt für die richtige Normalisierung.

Als wir zum Beispiel quantenbasierte Berechnungen für den Einstein-Festkörper durchführten, stellten wir fest, dass die Wärmekapazität pro Atom bei hohen Temperaturen $3k_B$ beträgt, was eine durchschnittliche Energie von $3k_B T$ impliziert. Wir modellierten einen atomaren Oszillator als drei eindimensionale Oszillatoren, von denen jeder eine durchschnittliche kinetische Energie von $k_B T/2$ sowie eine durchschnittliche potentielle Energie von (ebenfalls) $k_B T/2$ aufweist. Insgesamt erhalten wir für jedes Atom

$$6 \left(\frac{1}{2} k_B T \right) = 3 k_B T$$

an Energie pro Atom. Die Anzahl der quadratischen Terme im Ausdruck für die Energie wird oft als „Freiheitsgrade“ bezeichnet.

Da es drei quadratische Terme in der kinetischen Translationsenergie

$$E_{\text{kin,trans}} = \frac{1}{2}Mv_x^2 + \frac{1}{2}Mv_y^2 + \frac{1}{2}Mv_z^2$$

gibt, erhalten wir

$$\bar{E}_{\text{kin,trans}} = \frac{1}{2}M\overline{v^2} = 3 \left(\frac{1}{2}k_B T \right) = \frac{3}{2}k_B T .$$

Der Beitrag der mittleren kinetischen Energie zur Wärmekapazität eines Gases beträgt daher $\frac{3}{2}k_B$ (pro Atom).

Die Quadratwurzel aus $\overline{v^2}$ wird auch als „Effektivwert“ oder „*Root-Mean-Square*“ (RMS) Geschwindigkeit bezeichnet:

$$v_{\text{rms}} \equiv \sqrt{\overline{v^2}} .$$

Mit dieser Definition von v_{rms} können wir schreiben:

$$\bar{E}_{\text{kin,trans}} = \frac{1}{2} M v_{\text{rms}}^2 = \frac{3}{2} k_B T .$$

In welchem Zusammenhang steht v_{rms} mit der mittleren Geschwindigkeit \bar{v} ?
Wir benutzen dafür die Maxwell-Boltzmann Verteilung der Geschwindigkeit,
und erhalten

$$\bar{v} \equiv \int_0^{\infty} P(v) v dv = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} v dv$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} \sqrt{\frac{3k_B T}{M}} = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} v_{\text{rms}} \approx 0.921 v_{\text{rms}} .$$

Das Ergebnis zeigt, dass die Durchschnittsgeschwindigkeit \bar{v} kleiner ist als die Effektivgeschwindigkeit v_{rms} .

Kontrollpunkt 4

K4.1: Die Effektivgeschwindigkeit ist etwas höher als die Durchschnittsgeschwindigkeit, da der Mittelwert der quadrierten Geschwindigkeiten gebildet wird. (1) Berechne den Durchschnitt der Zahlen 1, 2, 3 und 4, berechne dann den Effektivwert und zeige, dass der Effektivwert größer ist als der einfache Durchschnitt. Anmerkung: Die Quadrierung verleiht den größeren Beiträgen zusätzliches Gewicht.

Da

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{M}}$$

gilt, weisen Helium-Atome höhere RMS-Geschwindigkeiten als Stickstoff-Atome auf. Einige wenige Heliumatome bewegen sich sogar sehr viel schneller als der Durchschnitt und können eine so hohe Geschwindigkeit erreichen, dass sie der Erde vollständig entkommen (die Fluchtgeschwindigkeit (Erde) beträgt etwa $1.1 \times 10^4 \text{ m/s}$). Dies führt zu einem kontinuierlichen Verlust von Helium-Atomen und anderen massearmen Stoffen, wie Wasserstoffmolekülen.

Schallwellen in einem Gas bestehen aus der Ausbreitung von Dichteschwankungen, und der grundlegende Mechanismus für diese Art der Wellenausbreitung beinhaltet Zusammenstöße zwischen benachbarten Molekülen, deren Geschwindigkeiten proportional zu v_{rms} ist. So beträgt v_{rms} für Stickstoff ungefähr **510 m/s** bei **293 K** Zimmertemperatur und die entsprechende Schallgeschwindigkeit in Luft (die zum größten Teil aus Stickstoff besteht) liegt bei (gemessenen) **344 m/s**.

Kontrollpunkt 5

K5.1: (1) Sollte die Schallgeschwindigkeit in der Luft mit steigender Temperatur zunehmen oder abnehmen? (2) Welche prozentuale Änderung würde sich ungefähr bei einer Verdoppelung der absoluten Temperatur ergeben?

Wir haben die Verteilung von Geschwindigkeit und Position behandelt. Als nächstes diskutieren wir die Verteilung der Vibrationsenergie mit dem Boltzmann-Faktor

$$e^{-\frac{E_{\text{vib}}}{k_B T}}$$

Für ein einatomiges Gas wie Helium gibt es keinen Term der Vibrationsenergie. Für ein zweiatomiges Molekül wie N₂ oder HCl beträgt die Schwingungsenergie jedoch

$$E_{\text{vib}} = \frac{|\vec{p}_1|^2}{2m_1} + \frac{|\vec{p}_2|^2}{2m_2} + \frac{1}{2}k_{s,i}s^2 .$$

Bezüglich des Massenmittelpunkts eines zweiatomigen Oszillators gilt

$$\vec{p}_1 + \vec{p}_2 = \vec{0} \rightarrow |\vec{p}_1| = |\vec{p}_2|. \text{ Damit können wir schreiben:}$$

$$\frac{|\vec{p}_2|^2}{2m_2} = \frac{|\vec{p}_1|^2}{2m_2} = \frac{m_1}{m_2} \frac{|\vec{p}_1|^2}{2m_1}. \text{ Und für } E_{\text{vib}} \text{ erhalten wir}$$

$$E_{\text{vib}} = \left(1 + \frac{m_1}{m_2}\right) \frac{|\vec{p}_1|^2}{2m_1} + \frac{1}{2} k_{s,i} s^2.$$

Gleichung formal identisch mit einem (einfachen) Masse-Feder-System.

In einem Gas mit geringer Dichte sind die Vibrations-Oszillatoren nahezu unabhängig voneinander, da die Gasmoleküle nicht miteinander in Kontakt sind, es sei denn, sie stoßen zusammen. Die Analyse, die wir für das Einstein-Modell eines Festkörpers durchgeführt haben, lässt sich also noch besser auf den Anteil E_{vib} der Energie in einem Gas anwenden als auf einen Festkörper.

Der Beitrag der Vibrationsenergie eines Oszillators zur Wärmekapazität bei hohen Temperaturen ist damit k_B , und nimmt bei sehr niedrigen Temperaturen ab, wo $k_B T$ im Vergleich zum Quanten-Energieabstand klein ist. Genauso wie es eine Überraschung war, dass die Wärmekapazität von Metallen bei niedrigen Temperaturen abnimmt, gab es eine ähnliche Überraschung bei den Messungen der Wärmekapazität von zweiatomigen Gasen bei niedrigen Temperaturen, weil der Beitrag der Vibrationsbewegung verschwindet.

Schließlich betrachten wir den Anteil der Rotationsenergie an der Verteilung, für die der Boltzmann-Faktor

$$e^{-\frac{E_{\text{rot}}}{k_B T}}$$

beträgt. Für ein einatomiges Gas wie Helium gibt es keinen Term der Rotationsenergie. Falls für ein zweiatomiges Molekül die Verbindungslinie zwischen den Atomen in z-Richtung weist, folgt

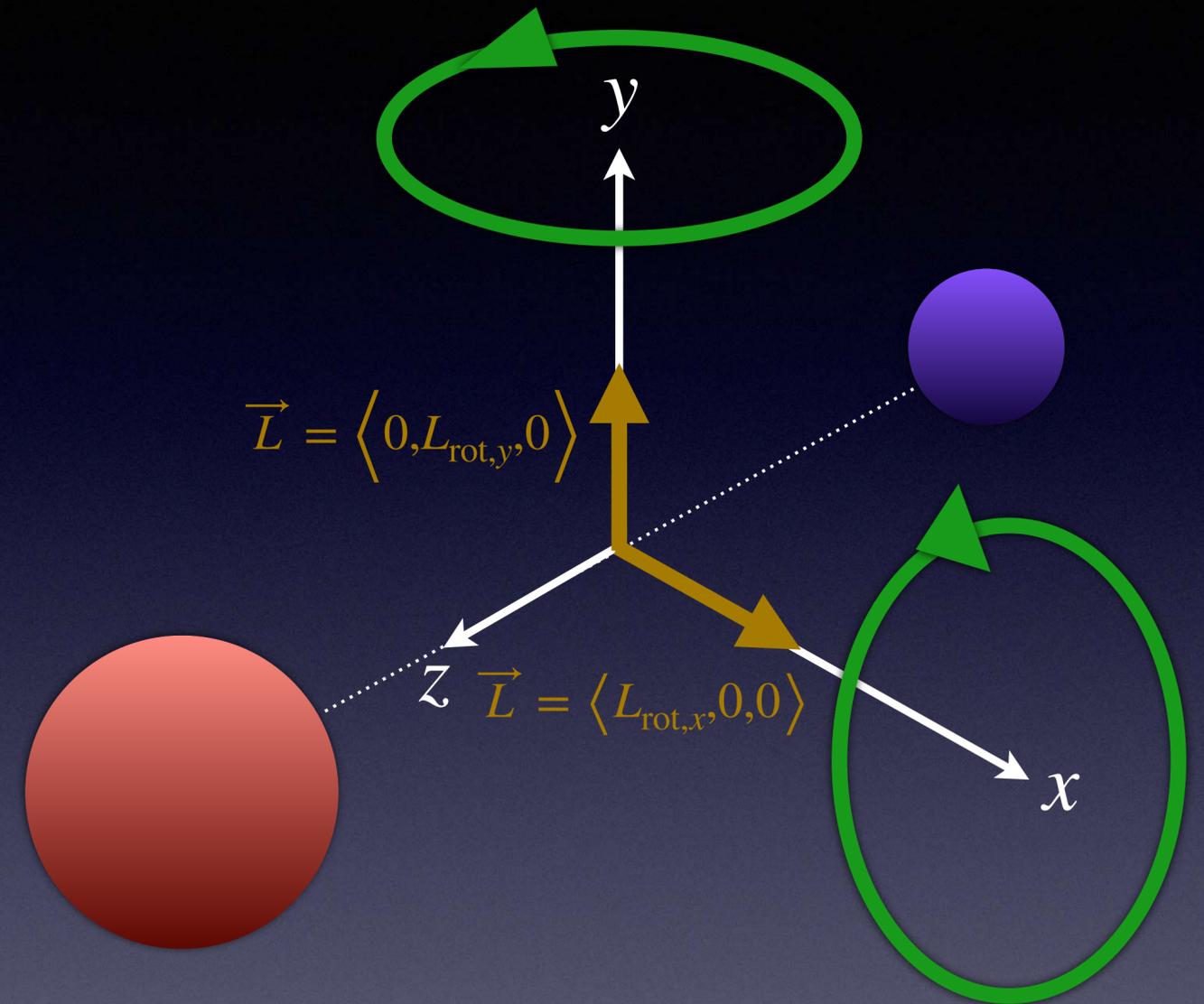
$$E_{\text{rot}} = \frac{1}{2} I \omega_x^2 + \frac{1}{2} I \omega_y^2 = \frac{L_{\text{rot},x}^2}{2I} + \frac{L_{\text{rot},y}^2}{2I} .$$

Beachte, dass nur die Kerne wesentlich zur kinetischen Rotationsenergie beitragen, da die Elektronen eine viel geringere Masse haben.

Die Drehung um die z-Achse, die die beiden Kerne verbindet, ist bei normalen Temperaturen irrelevant, da das Trägheitsmoment um diese Achse für die winzigen Kerne im Vergleich zum Trägheitsmoment um die beiden anderen Achsen vernachlässigbar ist. Die Trägheitsmomente $I_x = I_y = I$ sind gleich groß.

Da es zwei quadratische Energieterme gibt, die mit der Rotation verbunden sind, schließen wir, dass die Rotationsbewegung eines zweiatomigen Moleküls bei hohen Temperaturen eine durchschnittliche Energie $2 (k_B T/2)$ hat, und k_B zur Wärmekapazität beiträgt.

Der Abstand zwischen den quantisierten Rotationsenergien ist noch kleiner als das Quantum für die Vibrationsenergie. Folglich müsste ein zweiatomiges Gas auf eine sehr niedrige Temperatur abgekühlt werden, bevor die „klassischen“ Ergebnisse ungültig werden.

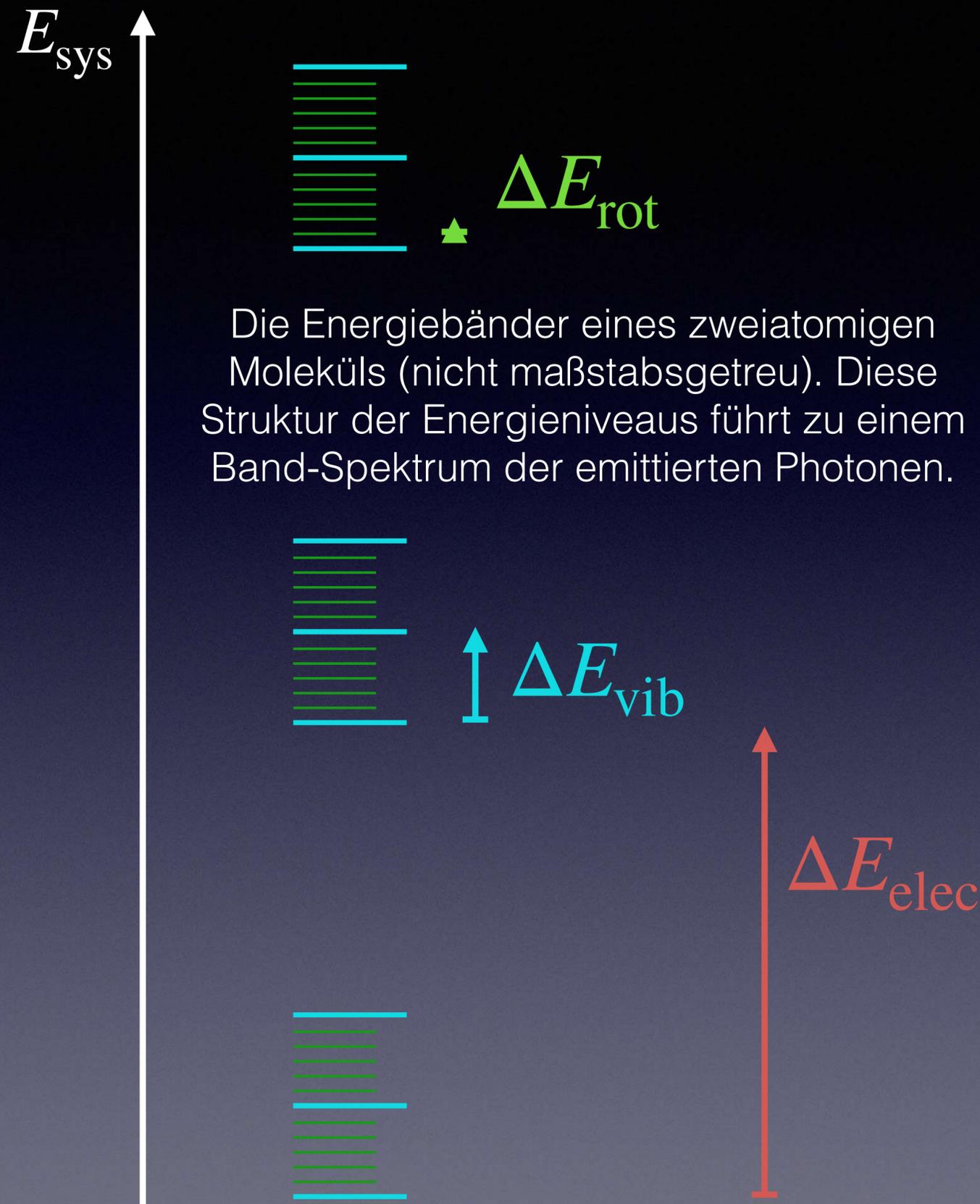


Die Analyse eines zweiatomigen Moleküls wie N_2 bietet einen guten Überblick über drei wichtige Arten der diskreten Energieniveaus: der Elektronen, der Vibration sowie der Rotation.

Die Abstände der tiefliegenden molekularen Energieniveaus der Elektronen liegen typischerweise im Bereich von 1 eV oder mehr, vergleichbar zu den Abständen im Wasserstoffatom. Für jede Hauptkonfiguration der Elektronenwolken sind viele verschiedene Schwingungsenergiezustände möglich, mit Energieabständen in der Größenordnung von 10^{-2} eV . Und weiter sind für jeden Schwingungsenergiezustand viele verschiedene Rotationsenergiezustände möglich, mit Abständen in der Größenordnung von 10^{-4} eV .

Diese drei verschiedenen Familien von Energieniveaus mit ihren sehr unterschiedlichen Abständen zwischen den Energieniveaus führen zu „Energiebändern“ und einem ausgeprägten Band-Spektrum der emittierten Photonen.

Folie aus Kapitel 8



Die Energiebänder eines zweiatomigen Moleküls (nicht maßstabsgetreu). Diese Struktur der Energieniveaus führt zu einem Band-Spektrum der emittierten Photonen.

Wir sind nun in der Lage, die Wärmekapazität eines Gases als Funktion der Temperatur zu diskutieren. Diese Eigenschaft ist wichtig für die Berechnung der thermischen Wechselwirkungen eines Gases. Historisch gesehen waren Messungen der spezifischen Wärme von Gasen auch wichtig, um Theorien der statistischen Mechanik zu überprüfen. Wir konzentrieren uns auf die Berechnung der Wärmekapazität bei konstantem Volumen C_V (d. h. es wird keine mechanische Arbeit durch/auf das Gas geleistet). Das zugehörige Experiment besteht darin, einem Gas in einem starren Behälter eine bekannte Menge an Energie zuzuführen und den Temperaturanstieg des Gases zu messen.

Betrachte die durchschnittliche Energie eines zweiatomigen Moleküls wie N_2 oder HCl , die sich wie folgt zusammensetzt:

$$\underbrace{\frac{1}{2}m \left(\overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} \right)}_{\text{Translation}} + \underbrace{\left(1 + \frac{m_1}{m_2} \right) \frac{\overline{p_1^2}}{2m_1}}_{\text{Vibration}} + \frac{1}{2}k_s s^2 + \underbrace{\frac{1}{2I} \left(L_{\text{rot},x}^2 + L_{\text{rot},y}^2 \right)}_{\text{Rotation}} + \underbrace{mg\bar{y}_M}_{\text{Gravitation}}$$

Der Ausdruck enthält sieben quadratische Terme. Wenn die Temperatur hoch ist, erwarten wir eine durchschnittliche Energie (pro Molekül) von $7 \left(\frac{1}{2}k_B T \right)$ und eine Wärmekapazität von $C_V = \frac{7}{2}k_B$ bei konstantem Volumen. Hinweis: $m = m_1 + m_2$.

Welchen Einfluss hat der Term $mg\bar{y}_M$ mit der potentiellen Gravitationsenergie? Denke daran, dass wir versuchen, die Wärmekapazität C_V eines Gases bei konstantem Volumen vorherzusagen (so dass keine mechanische Arbeit am System verrichtet wird). Wir könnten diese messen, indem wir eine bekannte Menge an Energie Q aufgrund eines Temperaturunterschieds in einen geschlossenen Gasbehälter übertragen und den Temperaturanstieg des Gases beobachten. Während dieses Prozesses kommt es aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Höhenverteilung $\sim e^{-\frac{Mgy}{k_B T}}$ zu einem äußerst geringen Anstieg von \bar{y}_M des Gases im Behälter, so dass der damit verbundene Beitrag zur spezifischen Wärme für die Praxis vernachlässigbar bleibt.

Kontrollpunkt 6

K6.1: Wie hoch ist die Wärmekapazität C_V pro Molekül bei konstantem Volumen eines zweiatomigen Gases bei den folgenden Temperaturen? (1) Bei hohen Temperaturen? (2) Bei einer Temperatur, die klein ist im Vergleich zur Energie des ersten angeregten Vibrations-Zustands, aber größer als die Energie des ersten angeregten Rotations-Zustands? (3) Bei einer Temperatur, die so niedrig ist, dass sie im Vergleich zur Energie des ersten angeregten Rotations-Zustands klein ist? (4) Für welches Gas, H_2 oder D_2 , wird die Wärmekapazität (bei Abkühlung) später den Wert $3k_B/2$ erreichen? Hinweis: Nimm dabei an, dass die Abstände zwischen den Atomen der Moleküle sowie die quantisierten Energieniveaus der Rotation gleich groß sind.

Antworten
(zu den „Kontrollpunkten“)

K1.1: (1) Atom 1 (3 Mikrozustände): 100, 010, 001. Atom 2 (10 Mikrozustände): 300, 030, 003, 210, 201, 120, 021, 102, 012, 111. Total 30 Mikrozustände. (2) Atom 1 (6 Mikrozustände): 200, 020, 002, 110, 101, 011. Atom 2 (6 Mikrozustände): wie Atom 1. Total 36 Mikrozustände.

K2.1: $T \simeq 500 \text{ K}$.

K3.1: Mit $k_B \simeq 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$, $1 \text{ eV} \simeq 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$ und $T = 293 \text{ K}$ erhält man $k_B T \approx 1/40 \text{ eV}$.

K4.1: (1) $(1 + 2 + 3 + 4)/4 = 2.5$; $(1^2 + 2^2 + 3^2 + 4^2)/4 = 7.5$.

K5.1: (1) Insofern die Schallgeschwindigkeit proportional zu v_{rms} ist, sollte sie mit steigender Temperatur zunehmen. (2) Prozentuale Änderung $\sqrt{2T}/\sqrt{T} \times 100 - 100 = \sqrt{2} \times 100 - 100 \approx 41\%$.

K6.1: (1) $\frac{7}{2}k_B$. (2) $\frac{5}{2}k_B$. (3) $\frac{3}{2}k_B$. (4) Massen (pro Atom): $m_{\text{H}} \simeq 1.007 \text{ u}$, $m_{\text{D}} \simeq 1.014 \text{ u}$. Damit ist $I_{\text{D}_2} > I_{\text{H}_2}$ und somit, bei gleichem Drehimpuls $(L_{\text{rot},x}, L_{\text{rot},y})$, $E_{\text{rot},\text{D}_2} < E_{\text{rot},\text{H}_2}$. Damit sollte der Übergang zu $C_V = \frac{3}{2}k_B$ für Deuterium bei tieferen Temperaturen erfolgen als für Wasserstoff.

Nachwort

Die Folien versuchen eine Einführung in die Physik aus der Perspektive des 20. Jahrhunderts zu geben. Physiker erstellen Modelle der natürlichen Welt, die auf einer kleinen Anzahl grundlegender physikalischer Prinzipien und auf einem Verständnis der mikroskopischen Struktur der Materie beruhen, und sie wenden diese Modelle an, um ein sehr breites Spektrum physikalischer Phänomene zu erklären und vorherzusagen.

Abfolge und Inhalt dieser Folien lehnen sich ganz eng an das Buch *Matter and Interactions* von Ruth W. Chabay und Bruce E. Sherwood an (4. Auflage, November 2017, 1040 Seiten, eText, Wiley & Sons Ltd, ISBN: 978-1-119-02908-3). Abbildungen, soweit nicht anders erwähnt, entstammen ebenfalls diesem Buch.

Ende

Folien zusammengestellt von Günther Lang

Es folgt: Dies war der letzte Teil des Themas „Moderne Mechanik“