

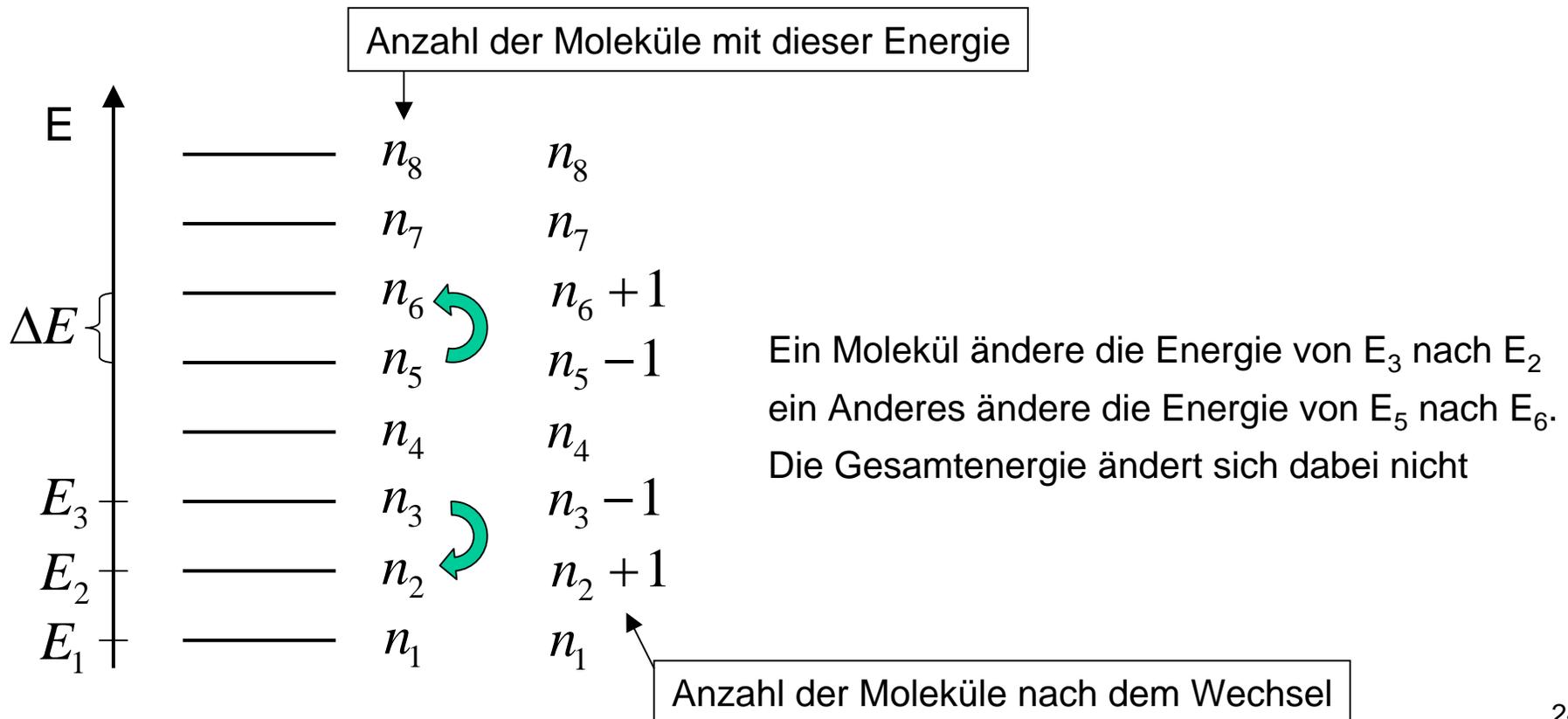
# Boltzmannverteilung

Frage: Was ist die wahrscheinlichste Verteilung von Teilchen auf verschiedene Energien bei vorgegebener Temperatur?

Zur Herleitung Betrachtung von Molekülschwingungen.

Durch Quantisierung der Energie gibt es nur diskrete Energieniveaus.

Alle haben den gleichen Abstand  $\Delta E$  (bei harmonischer Schwingung)



Wahrscheinlichkeit für die konkrete Verteilung:  $n_1, n_2, n_3, \dots, n_8$

Gesamtzahl der Moleküle sei:  $N = n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_8$

$$P_{alt} \propto \frac{N!}{n_1! n_2! n_3! n_4! n_5! n_6! n_7! n_8!}$$

← alle möglichen Permutationen

← Permutationen in den einzelnen Niveaus

Nach dem Wechsel (der neuen Zustand) ist die Wahrscheinlichkeit für die neue Verteilung

$$P_{neu} \propto \frac{N!}{n_1! (n_2 + 1)! (n_3 - 1)! n_4! (n_5 - 1)! (n_6 + 1)! n_7! n_8!}$$

Ausgedrückt durch die alte Wahrscheinlichkeit ergibt sich:

$$P_{neu} = P_{alt} \frac{n_3 n_5}{(n_2 + 1)(n_6 + 1)} \approx P_{alt} \frac{n_3}{n_2} \frac{n_5}{n_6}$$

Haben wir den wahrscheinlichsten Zustand gefunden, dann ändert sich seine Wahrscheinlichkeit bei dieser Aktion nicht.

(im Maximum ist die Ableitung (Änderung) = 0

$$P_{neu} = P_{alt} \quad \Rightarrow \quad \frac{n_3}{n_2} \frac{n_5}{n_6} = 1$$

$$\Rightarrow \quad \frac{n_3}{n_2} = \frac{n_6}{n_5}$$

oder allgemein:

$$\frac{n_{i+1}}{n_i} = \text{const}$$

diese Bedingung ist nur erfüllt, wenn die Anzahl der Moleküle mit zunehmendem  $i$  sich exponentiell ändert:

$$n_i \propto e^{\alpha i} \quad \text{denn} \quad \frac{n_{i+1}}{n_i} = \frac{e^{\alpha(i+1)}}{e^{\alpha i}} = e^{\alpha} = \text{const}$$

Daraus folgt die Energieabhängigkeit

$$n(E_i) \propto e^{\beta E_i}$$

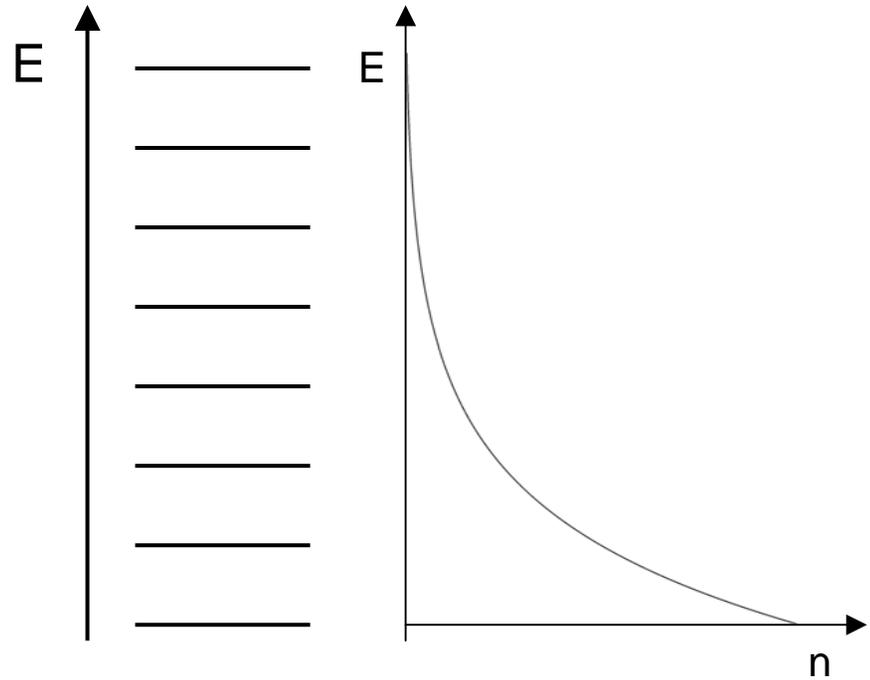
Aus der Definition der Temperatur

$$\langle E \rangle = k_B T \quad \text{beachte hier} \quad \langle E \rangle = \langle E_{kin} \rangle + \langle E_{pot} \rangle = \frac{1}{2} k_B T + \frac{1}{2} k_B T$$

leitet man her, dass die Anzahl der Moleküle mit Schwingungsenergie  $E_i$  exponentiell von Energie und Temperatur abhängt wie:

$$n(E_i) \propto e^{-\frac{E_i}{k_B T}}$$

→ Boltzmann-Verteilung



## Freiheitsgrade

Die Boltzmann-Verteilung gilt nicht nur für Molekülschwingungen, sondern für alle möglichen Bewegungsformen, die Energie aufnehmen können: Translation, Rotation und Schwingung.

Jede unabhängige Bewegungsform nimmt im Mittel die Energie

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

auf. Solche unabhängigen Bewegungsformen heißen Freiheitsgrade.

Translation:

Bewegung in x-, y- und z-Richtung sind unabhängig voneinander und nehmen jeweils die Energie  $\frac{1}{2} k_B T$  auf. → 3 Freiheitsgrade der Translation.

Atome haben nur die 3 Freiheitsgrade der Translation.

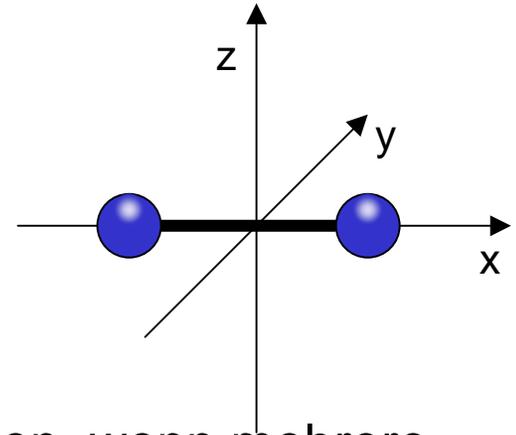
Moleküle können zusätzlich rotieren und schwingen.

Zweiatomiges Molekül:

Translation: 3 Freiheitsgrade

Rotation und Schwingung sind quantisiert in einzelne (diskrete) Energieniveaus.

Thermische Energie kann dort nur aufgenommen werden, wenn mehrere Energieniveaus ausreichend stark besetzt sind ( $\Delta E \ll \frac{1}{2} k_B T$ ).



Rotation

Rotation um y-Achse und z-Achse hat großes Trägheitsmoment.

→ kleiner Abstand der Energieniveaus → 2 Freiheitsgrade

Rotation um x-Achse hat sehr kleines Trägheitsmoment.

→ großer Abstand der Energieniveaus → nicht beteiligt bei Zimmertemperatur

Schwingung

großer Abstand der Energieniveaus → nicht beteiligt bei Zimmertemperatur

Eine Schwingung wird als zwei Freiheitsgrade gezählt  $\langle E \rangle = k_B T$

## Wärmekapazität

Um die Temperatur eines Körpers zu erhöhen, muss man ihm Energie zuführen.

Besteht der Körper aus  $N$  Teilchen mit  $f$  Freiheitsgraden hat jedes Teilchen im Mittel die Energie

$$\langle E \rangle = \frac{f}{2} k_B T$$

Eine Temperaturänderung um  $\Delta T$  entspricht einer Energieaufnahme von

$$\Delta E = \frac{f}{2} N k_B \Delta T$$

Man führt die Wärmekapazität  $C$  ein:

$$\Delta E = C \Delta T$$

Die Wärmekapazität bezogen auf ein Kilogramm des Stoffes heißt spezifische Wärmekapazität  $c$ :

$$\Delta E = c m \Delta T$$

$m$ : Masse des Stoffes

Wärmekapazität bezogen auf ein Mol des Stoffes heißt molare Wärmekapazität  $c_{mol}$ :

$$\Delta E = c_{mol} \nu \Delta T$$

$\nu$ : Stoffmenge

Man erhält einen interessanten Zusammenhang:

$$c_{mol} = \frac{f}{2} N_A k_B = \frac{f}{2} R$$

kennt man die Zahl der Freiheitsgrade kann man die molare Wärmekapazität vorhersagen.

Für atomare Gase mit 3 Freiheitsgraden gilt (bei konstantem Volumen):

$$c_{mol} = \frac{3}{2} R = 12.5 \text{ J / (mol K)}$$

Beispiele:  $c_{mol}$  bei 0°C

He            12.6 J / mol K

Ar            12.4 J / mol K

Für zweiatomige Gase mit 5 Freiheitsgraden gilt (bei konstantem Volumen):

$$c_{mol} = \frac{5}{2} R = 20.8 \text{ J / (mol K)}$$

Beispiele:  $c_{mol}$  bei 0°C

O<sub>2</sub>            21.0 J / mol K

N<sub>2</sub>            20.8 J / mol K

H<sub>2</sub>            20.2 J / mol K

Für Festkörper aus einer Atomsorte mit 6 Freiheitsgraden (3 Schwingungen):

$$c_{mol} = \frac{6}{2} R = 24.9 \text{ J / (mol K)}$$

Beispiele:  $c_{mol}$  bei 20°C

Mg            24.7 J / mol K

Fe            25.5 J / mol K

Ag            25.1 J / mol K

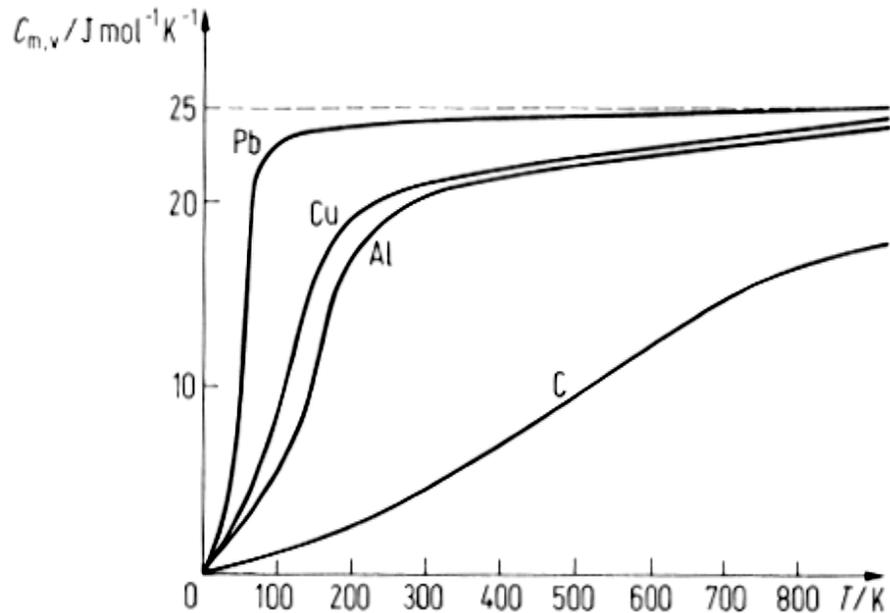
Diamant     5.9 J / mol K

*Regel von Dulong und Petit*

Mit sinkender Temperatur können im Festkörper nicht mehr alle Freiheitsgrade (Schwingungen) Energie aufnehmen, da der Abstand der Energieniveaus zu groß ist.

Dadurch nimmt die Wärmekapazität mit sinkender Temperatur ab.

Bei Metallen gibt es bei sehr tiefen Temperaturen auch einen Beitrag zur Wärmekapazität durch die Elektronen



Beim Diamant sind auch bei Zimmertemperatur noch nicht alle Freiheitsgrade aktiv.

## Messung der Wärmekapazität

Einem thermisch isoliert aufgehängter Festkörper wird elektrische Energie zugeführt.

Die Temperaturerhöhung wird mit einem Thermometer gemessen.

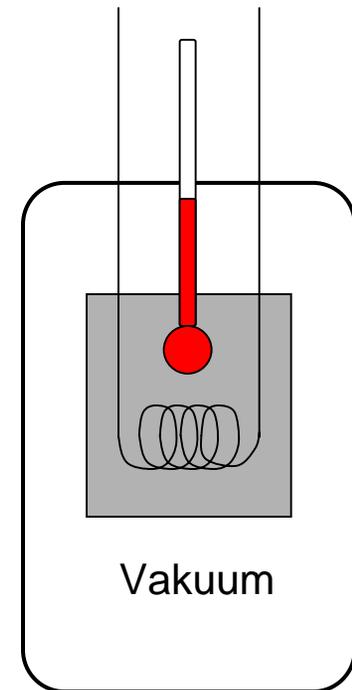
z.B. mit Platin-Widerstandsthermometer

$$\Delta E_{\text{elektr}} = P \Delta t = U I \Delta t$$

aus der gemessenen Temperaturerhöhung erhält man die Wärmekapazität

$$C = \frac{\Delta E_{\text{elektr}}}{\Delta T} = \frac{U I \Delta t}{\Delta T}$$

Zuführung elektrischer Energie



Nernst-Kalorimeter

## Mischungskalorimeter:

Die Probe hat vor dem Eintauchen die Temperatur  $T_p$

Das Wasser der Masse  $m_w$  hat vor dem Eintauchen die Temperatur  $T_w$

Das Kalorimetergefäß hat selbst die Wärmekapazität  $C_k$

Die Gesamtenergie bleibt erhalten, aber die

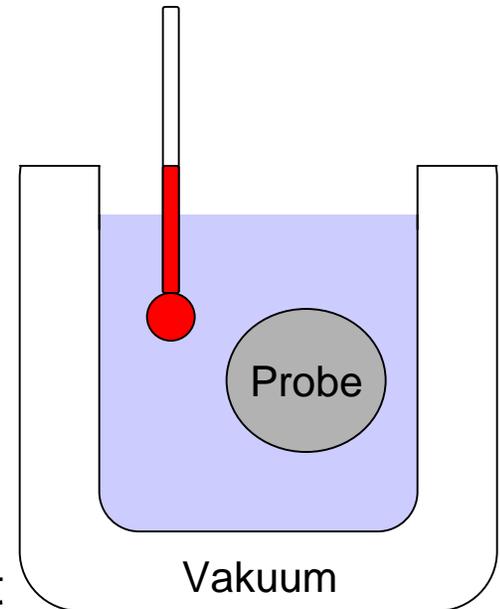
Temperaturen gleichen sich an  $\rightarrow T_m$ .

$$0 = C_k (T_m - T_w) + m_w c_w (T_m - T_w) + C_p (T_m - T_p)$$

$$\Rightarrow C_p = (C_k + m_w c_w) \frac{T_m - T_w}{T_p - T_m}$$

Dem Kalorimetergefäß kann ein s.g. Wasserwert zugeordnet werden, d.h. seine eigene Wärmekapazität entspricht einer gewissen Wassermenge  $M$ .

$$C_k = M c_w$$



## Boltzmannverteilung und Barometrische Höhenformel

Luftdruck als Funktion von der Höhe:

Der Schweredruck

$$\Delta p = -\rho g \Delta h$$

ändert sich als Funktion von der Höhe

$$\frac{dp}{dh} = -\rho g$$

Nach dem Gesetz von Boyle-Mariotte ist

$$p \propto \frac{1}{V} \propto \rho \quad \Rightarrow \quad \frac{\rho}{p} = \text{const} = \frac{\rho_0}{p_0}$$

Die Dichte ist ebenso höhenabhängig wie der Druck

$$\frac{dp}{dh} = -g \frac{\rho_0}{p_0} p(h) \quad \text{Anfangsbedingung:} \quad p(0) = p_0$$

Die Lösung der Differentialgleichung ist die Exponentialfunktion

$$p(h) = p_0 e^{\frac{-g \rho_0 h}{p_0}}$$

Mit der Zustandsgleichung idealer Gase  $pV = N_A k_B T$  und

$$\rho = \frac{M N_A}{V} \quad \text{M: Masse eines Atoms}$$

erhält man

$$\frac{\rho_0}{p_0} = \frac{M N_A}{p_0 V_0} = \frac{M}{k_B T}$$

und für die Barometrische Höhenformel

$$p(h) = p_0 e^{\frac{-M g h}{k_B T}} = p_0 e^{\frac{-E_{pot}}{k_B T}} \quad \text{vgl. Boltzmann-Verteilung}$$

Thermische Besetzung der Energieniveaus potentieller Energie im Gravitationsfeld der Erde.