Vorlesungsskript Thermodynamik[1]

21. Oktober 2002

[1] WS 00/01

Dies ist ein Vorlesungsmitschieb von studentischer Seite und soll der Unterstützung beim Lernen des Stoffes dienen. Der Besuch der Vorlesung ist damit nicht zu ersetzen.

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1

Einführung

Worum geht es?

Satz 1.1 *Beschreibung von Systemen* **vieler Teilchen***.*
Dies leistet die Mechanik für zum Beispiel 10^{23} *Teilchen zwar prinzipiell - aber nicht in der Praxis.*

Satz 1.2 Pauschalere Informationen *statt* 10^{23} *Bahnkurven, wie zum beispiel mittlere kinetische Energie, ...*

1.1 Der thermodynamische Zustand

Der thermodynamische Gleichgewichts-Zustand kann durch **Zustandsgrößen** gekennzeichnet werden.

Mechanische Zustandsgrößen:	Druck P	Volumen V
Thermische Zustandsgrößen:	Temperatur T	Entropie S
Chemische Zustandsgrößen:	chemisches Potential μ	Teilchenzahl N

(Elektrische und magnetische Zustandsgrößen können ohne konzeptionelle Probleme hinzugefügt werden.)
Wir unterscheiden zwischen **extensiven Größen** (auch Quantitätsgrößen) und **intensiven Größen** (auch Intensitätsgrößen). Eine intensive Größe verändert ihren Wert nicht, wenn wir z.B. die betrachtete Materialmenge verdoppeln, eine extensive Größe steigt proportional an.
Druck und Temperatur sind intensiv.
Volumen und Teilchenzahl sind extensiv.

$$[P \cdot V] = [T \cdot S] = [\mu \cdot N] \stackrel{\wedge}{=} \mathrm{J} \quad \text{Energie}$$

und man spricht von **zueinander konjugierten Größen**. (z.B. ist der Druck konjugierte Größe zum Volumen)

1.2 Basisgrößen

Basiseinheiten:

Stoffmenge: 1 Mol (mol)
Die Basiseinheit 1 Mol ist die Stoffmenge eines Systems bestimmter Zusammensetzung, das aus ebenso vielen Teilchen besteht, wie Atome in $\frac{12}{1000}$ Kilogramm des Nuklids ^{12}C enthalten sind. Diese Zahl wird als **Avogadro-Zahl** N_A bezeichnet.
Es gilt:

$$N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1} \tag{1.1}$$

Somit können wir die Teilchenzahl N schreiben als

$$N = N_A \cdot n \qquad\qquad n: \text{Molzahl}, \quad [n] = \text{mol} \tag{1.2}$$

Temperatur: 1 Kelvin (K)
Die Basiseinheit 1 Kelvin ist der 273,16te Teil der thermodynamischen Temperatur des Tripelpunktes des Wassers.
1 Kelvin kann in °C umgerechnet werden: $T(\text{in}°\text{C}) = T(\text{K}) - 273,15\text{K}$
Messung der Temperatur durch Ausdehnung von Gasen oder Flüssigkeiten, mit Thermoelementen oder temperaturabhängigen widerständen bzw. p-n Dioden.

Kapitel 2

Das ideale Gas

2.1 Zustandsgleichung des idealen Gases

Definition 2.1 *Ein ideales Gas ist eine große Anzahl von Teilchen (z.B. Atomen oder Molekülen) deren gegenseitige Wechselwirkung klein, aber nicht verschwindend ist.*

Normale Gase erfüllen diese Bedingung bei nicht zu niedrigen Temperaturen gut.
Ziel: Verknüpfung der Zustandsgrößen P, V, T, N
Zur Erinnerung: $P = \frac{F_n}{A} = \frac{F_x}{A}$
Betrachten wir ein **Zeitintervall** dt.
Wie groß ist der Kraftstoß $F_x \cdot dt$?
Haben die Teilchen z.B. den Impuls p_{1x}, gilt:
Zahl der Teilchen dN_1 , die im Zeitintervall dt mit dem Stempel stoßen, also dx vom Stempel entfernt sind (Dreisatz):

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{N_1} &= \frac{1}{2} \cdot \frac{dV}{V} = \frac{1}{2} \cdot \frac{dxA}{V} = \frac{1}{2} \cdot \frac{v_{1x} dt A}{V} \\ \Longrightarrow \qquad F_{1x} dt &= \frac{a}{V} N_1 \frac{p_{1x}^2}{m} dt \end{aligned}$$

Es resultiert der Druck $P_1 = \frac{F_{1x}}{A}$.
Summieren über alle Impulse p_{ix}

$$P = \frac{1}{V} \sum_i N_i \frac{p_{ix}^2}{m}$$

Klassische Mechanik: $E_{\text{kin}} = \sum_i N_i (\frac{1}{2} \frac{p_{ix}^2}{m} + \frac{1}{2} \frac{p_{iy}^2}{m} + \frac{1}{2} \frac{p_{iz}^2}{m})$
Symmetrie: keine Richtung von x, y, z ist ausgezeichnet $\hat{=}$ **Gleichverteilungssatz**

$$E_{\text{kin}} = \frac{3}{2} \sum_i N_i \frac{p_{ix}^2}{m}$$

$\Longrightarrow PV = \frac{2}{3} E_{\text{kin}}$ oder mit der **mittleren kinetischen Energie** ε_{kin}

$$\varepsilon_{\text{kin}} = \frac{E_{\text{kin}}}{N}$$

$$\Longrightarrow PV = \frac{2}{3} N \varepsilon_{\text{kin}} \tag{2.1}$$

Satz 2.1 *PV hängt nicht ab von der Geschwindigkeitsverteilung*

Empirisches Gesetz: Man kennt schon lange den Zusammenhang

$$PV = Nk_BT \Longrightarrow T \geq 0 \tag{2.2}$$

Mit der **Naturkonstanten**

$$k_B = 1,3805 \cdot 10^{-23} \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}} \quad \textbf{Bolzmann-Konstante} \tag{2.3}$$

Wir identifizieren:

$$\varepsilon_{\text{kin}} = \frac{3}{2} k_B T \tag{2.4}$$

Satz 2.2 *Jeder Freiheitsgrad hat im Mittel die Energie* $\frac{1}{2}k_BT$

Mit $N = N_A n$ folgt $PV = nN_Ak_BT$ und mit

$$R = N_A k_B = 8,3143 \, \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{Kmol}} \quad \text{idealer Gaskonstante} \tag{2.5}$$

ergibt sich

$$PV = nRT \quad \textbf{ideales Gasgesetz} \tag{2.6}$$

graphisch:
Die Teilaussage $PV = const$ (für $T = const$) bezeichnet man als **Boyle-Mariottsches Gesetz**.
Die Teilaussage $P \propto T$ (für $V = const$) heißt **Gay-Lussac Gesetz**.
Die Teilaussage $V \propto T$ (für $P = const$) heißt **Gesetz von Charls**.
Für die **innere Energie** U definieren wir $U := E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} = \frac{3}{2}Nk_BT = \frac{3}{2}nN_Ak_BT = \frac{3}{2}nRT$

$$\Longrightarrow U = \frac{3}{2} nRT \tag{2.7}$$

Beispiel (Braunsche Bewegung):
Die Beziehung $\varepsilon_{\text{kin}} = \frac{3}{2}k_BT$ gilt für Teilchen beliebiger Masse m
$\frac{m}{2}v^2 = \frac{3}{2}k_BT \quad \Longrightarrow v = \sqrt{\frac{3k_BT}{m}}$ z.B. 1μm großes Teilchen mit $m = 10^{15}$kg , $T \approx 300$K $\quad \Longrightarrow \quad v \approx 3\frac{\mathrm{mm}}{\mathrm{s}}$

2.2 Bolzmann-Verteilung und Maxwell-Verteilung

Die Verteilungsfunktion ist in Kap. 2.1 **nicht** eingegangen

$$\varepsilon_{\text{kin}} = \frac{3}{2} k_B T \tag{2.8}$$

Wie sind die Geschwindigkeiten, bzw. die kinetischen Energien um diesen **Mittelwert** verteilt?
Wir postulieren den **Boltzmann-Faktor**

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{E_2 - E_1}{k_B T}} \tag{2.9}$$

Er ist eine wichtige Grundtatsache der **statistischen Physik**.
Beispiel (Barometrische Höhenformel):
N_1 = Teilchenzahl im Volumen $V_1 \quad (h = 0)$
N_2 = Teilchenzahl im Volumen $V_2 \quad (h)$
o.B.d.A.: $E_1 = 0, \quad E_2 = mgh$

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{N(h)}{N(h=0)} = e^{-\frac{mgh}{k_B T}}$$

Mit $PV = nRT = N k_B T$

$$\Longrightarrow \quad P \propto N \qquad (\text{falls } T = const)$$

$$\Longrightarrow \quad \frac{P(h)}{P(0)} = e^{-\frac{mgh}{k_B T}}$$

oder mit der Massendichte ϱ

$$\varrho(0) = \frac{N(0)m}{V} = \frac{N(0)mP(0)}{N(0)k_B T}$$

$$\Longrightarrow \quad \frac{m}{k_B} = \frac{\varrho(0)T}{P(0)}$$

$$\frac{P(h)}{P(0)} = e^{-\frac{\varrho(0)gh}{P(0)}} \quad \textbf{barometrische Höhenformel} \tag{2.10}$$

graphisch:
Beispiel (Maxwell-Verteilung):
Vernachlässige potentielle Energie im Schwerefeld der Erde. Betrachte kinetische Energie.
N_1 = Teilchenzahl mit Geschwindigkeitsvektor $= \vec{0}$
N_2 = Teilchenzahl mit Geschwindigkeitsvektor $= \vec{v}$

Definition 2.2 *$f(v)dv$ ist die Wahrscheinlichkeit ein Teilchen mit einer Gechwindigkeit im Intervall v bis $v + dv$ zu finden.*

Beispiel:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{N(\vec{v})}{N(\vec{0})} = e^{-\frac{E_2 - E_1}{k_B T}} = e^{-\frac{\frac{m}{2}\vec{v}^2}{k_B T}}$$

Betrachte nur Beträge $|\vec{v}| = v$
Wie viele Geschwindugkeitsvektoren gibt es im Intervall $[v, v + dv]$?

dreidimensional:
Zahl $\propto$ Volumen der Kugelschale $\propto 4\pi v^2 dv$

$$\Longrightarrow \quad f(v)dv = const \cdot 4\pi v^2 e^{-\frac{\frac{m}{2}v^2}{k_B T}} dv$$

Normierung: $\int_0^\infty f(v)dv \overset{!}{=} 1$

$$\Longrightarrow \quad f(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} 4\pi v^2 e^{-\frac{\frac{m}{2}v^2}{k_B T}} \qquad [f] = \frac{\mathrm{s}}{\mathrm{m}} \tag{2.11}$$

Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung (3D)
graphisch:

2.3 Entropie

Gedankenexperiment:
öffne Ventil:
Warum sind nicht plötzlich alle Teilchen z.B. im linken Behälter? (Energetisch wäre dies erlaubt)
Wahrscheinlichkeit $p_L(N)$, **alle** Teilchen links zu finden.

$$\mathbf{N = 2}: \qquad \Longrightarrow \quad p_L(N) = \left(\frac{1}{2}\right)^2 = \frac{1}{4}$$

$$\mathbf{N = 100}: \qquad \Longrightarrow \quad p_L(N) = \left(\frac{1}{2}\right)^{100} = 8 * 10^{-31}$$

$$\mathbf{N = N_A}: \qquad \Longrightarrow \quad p_L(N) = 0 \text{ praktisch}$$

Wahrscheinlichkeit $p_L(M)$, M Teilchen links zu finden. Anzahl der Möglichkeiten im linken Teil, M Teilchen aus N auszuwählen (Kombinatorik)

$$= \binom{N}{M} = \frac{N!}{M!(N-M)!}$$

Anzahl der Möglichkeiten N Teilchen auf links/rechts zu verteilen $= 2^N$

$$\Longrightarrow \quad p_L(M) = \frac{\binom{N}{M}}{2^N} = p_R(M) \tag{2.12}$$

Satz 2.3 $\Longrightarrow$ *Für große Teilchenzahlen N ist die Gleichverteilung sehr wahrscheinlich, selbst kleine Abweichungen von der Gleichverteilung sind sehr unwahrscheinlich.*

Gedankenexperiment:
Gibt es ein **Maß für die Gleichverteilung** von N Teilchen auf m Gefäße?

Definition 2.3

$$S = -\lambda N \sum_{n=1}^{m} p_n \ln p_n \tag{2.13}$$

Beispiel (Gedankenexperiment):

$$S = -\lambda N \sum_{n=1}^{m} \frac{1}{m} \ln\left(\frac{1}{m}\right) = +\lambda N \ln m$$

mit der speziellen Wahl:

$$\lambda = \frac{1}{\ln 2} \tag{2.14}$$

und mit $\ln m = \ln 2 \cdot \log_2 m$

$$\Longrightarrow \quad S_I = N \log_2 m \tag{2.15}$$

Information (im Sinne von Shannon)
zum Beispiel: $m = 2$, das heißt für ein Teilchen braucht man eine links/rechts Information, also 1 bit. Für N Teilchen somit N bit.
zum Beispiel: $m = 4$, das heißt für ein Teilchen braucht man 2 bit, für N Teilchen somit $2N$ bit.

Satz 2.4 $\Longrightarrow$ *S_I ist sehr anschaulich.*

In der Thermodynamik ist die Wahl:

$$\lambda = k_B \quad \text{üblich} \tag{2.16}$$

$$\Longrightarrow \quad S = N k_B \ln m \quad [S] = \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}} \qquad \textbf{Entropie} \tag{2.17}$$

Öffnet man das Ventil zu einem weiteren Gefäß, steigt die Entropie an, es gilt $\Delta S > 0$, weil Abweichungen von der Gleichverteilung sehr unwahrscheinlich sind.
$\Longrightarrow$ Der Prozess kehrt sich nicht von alleine um, er ist also irreversibel. Man beachte, daß der angenommene Zustand also von der Entropie abhängt und nicht nur von der Energie. In diesem Beispiel spielt die Energie sogar keine Rolle.
Die Entropie ist eine **extensive Größe**.
Es gilt die Umrechnung:

$$S = k_B (\ln 2) S_I \tag{2.18}$$

Beispiel: $S_I = 10^{23}\text{bit} =: 1$ Makrobit
$\Longrightarrow \quad S \simeq 0,96 \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}} \approx 1 \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}}$

$$10^{23} \text{ bit} \mathrel{\hat{=}} 1 \ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}} \tag{2.19}$$

Beispiel:
$S = -k_B N \sum_n p_n \ln p_n = -k_B N \ln \frac{\Delta V}{V} = k_B N (\ln V - \ln \Delta V)$ das heißt die absolute Angabe von S ist nicht eindeutig, weil abhängig von der Wahl von ΔV.
Bei Angabe von Entropiedifferenzen fällt ΔV heraus.

$$\Delta S := S_2 - S_1 = k_B n (\ln V_2 - \ln V_1) = k_B N_A n \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Longrightarrow \quad \Delta S = S_2 - S_1 = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \tag{2.20}$$

Rechnet man das Ergebnis in die informationstechnische „Einheit" um, ergibt sich: $\Delta S_I = N \frac{1}{\ln 2} \ln \frac{V_2}{V_1}$
zum Beispiel $V_2 = 2V_1 \quad \Longrightarrow \quad \Delta S_I = N$ bit $\hat{=}$ Informationsverlust bzw. **gestiegene Gleichverteilung**.
Beispiel (Mischungsentropie):
öffne Ventil $\Longrightarrow$ Gleichverteilung der beiden Gase. $\Delta S = S_2 - S_1 = 2nR \ln 2 \mathrel{\hat{=}}$ **Mischungsentropie** bzw. $\Delta S_I = 2$ bit.

2.4 Reversible und irreversible Prozesse

a)
$\Longrightarrow$ schnelles entfernen des Gewichts $\Longrightarrow$ es wird keine mechanische Arbeit geleistet.
Wahrscheinlichkeit $p_v(N)$ plötzlich wieder alle N Teilchen im Volumen V zu finden:
$p_v(N) = (\frac{1}{2})^N \stackrel{N\to\infty}{\longrightarrow} 0$
d.h. Umkehrung des Prozesses ist beliebig unwahrscheinlich, der **Prozess ist irreversibel**.
b)
$\Longrightarrow$ es wird mechanische Arbeit geleistet.
Wahrscheinlichkeit $p_v(N)$ plötzlich wieder alle N Teilchen im Volumen V zu finden:

$$p_v(N) = (\frac{V}{V+\Delta V})^N = (\frac{1}{1+\frac{\Delta V}{V}})^N \text{ für } \frac{\Delta V}{V} \ll 1$$

$$p_v(N) \approx (1 - \frac{\Delta V}{V})^N = e^{(\ln 1 - \frac{\Delta V}{V})^N} = e^{N \ln 1 - \frac{\Delta V}{V}} = e^{-N\frac{\Delta V}{V}} \stackrel{\Delta V \to 0}{\longrightarrow} 1$$

d.h. es ist sehr wahrscheinlich, daß sich der Prozess von alleine umkehrt, der **Prozess ist reversibel**.
z.B. $N = N_1 = 6 \cdot 10^{23}$; $\frac{\Delta V}{V} = 10^{-25} \Longrightarrow$ $p_v(N) = e^{-0,06} = 0,94 \triangleq 94\%$

Ist der Prozess reversibel, wird mechanische Arbeit geleistet.
Ist der Prozess irreversibel, wird keine mechanische Arbeit geleistet.

Kapitel 3

Die Hauptsätze der Thermodynamik

Die Summe unserer Erfahrungen fassen wir in den drei Hauptsätzen der (GleichGewicht-) Thermodynamik zusammen. Wir setzen N =const. ($\neq$Chemie).

1.Hauptsatz:
Es gibt eine Zustandsgröße, innere Energie U genannt, deren Größe nur vom Zustand des Systems nicht aber vom Weg dorthin abhängt.
Es gilt:

$$\mathrm{d}U = \delta W + \delta Q \tag{3.1}$$

Weiter gilt:

$$\delta W_{irrev} > \delta W_{rev} \tag{3.2}$$

$$\downarrow \quad \text{wegen } \mathrm{d}U_{irrev} = \mathrm{d}U_{rev}$$

$$\delta Q_{irrev} < \delta Q_{rev} \tag{3.3}$$

Spezifischere Aussagen macht die Thermodynamik nicht (für irreversible Prozesse)!

2. Hauptsatz:
Es gibt eine Zustandsgröße, Entropie S genannt, deren Größe nur vom Zustand des Systems, nicht aber vom Weg dorthin abhängt. Von allen möglichen thermodynamischen Zuständen, die mit den Randbedingungen kompatibel sind, wird derjenige angenommen, für den die **Entropie maximal** wird.
Es gilt (für reversible Prozesse):

$$\mathrm{d}U = -P\mathrm{d}V + T\mathrm{d}S \tag{3.4}$$

3. Hauptsatz:
Am Temperaturnullpunkt $T = 0$ ist die Entropie

$$S = 0. \tag{3.5}$$

Folgerungen:

Definition 3.1 *abgeschlossenes System* $\longleftrightarrow Q =$*const.* $\longleftrightarrow \delta Q = 0$

Für reversible Prozesse gilt $\delta Q_{rev} = 0 = T\mathrm{d}S \quad \Longrightarrow \quad \mathrm{d}S = 0$, d.h. Entropie ist konstant.
Für irreversible Prozesse gilt $\delta Q_{irrev} = 0 \overset{1.HS}{<} \delta Q_{rev} = T\mathrm{d}S \Longrightarrow \mathrm{d}S > 0$, d.h. Entropie wächst!

Satz 3.1 $\Longrightarrow$ *Im abgeschlossenen System ist die Summe aller Entropieänderungen bei reversiblen Prozessen gleich Null, bei irreversiblen Prozessen größer als Null.*

Remember: totale Differentiale

$$f = f(x,y), x = x(t), y = y(t)$$
$$\longrightarrow \frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial f}{\partial x}\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} + \frac{\partial f}{\partial y}\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t} \quad \Longrightarrow \mathrm{d}f = (\frac{\partial f}{\partial x})\mathrm{d}x + (\frac{\partial f}{\partial y})\mathrm{d}y$$

Beachte: 2.Hauptsatz:

$$\mathrm{d}U = -P\mathrm{d}V + T\mathrm{d}S = (\frac{\partial U}{\partial V})\mathrm{d}V + (\frac{\partial U}{\partial S})\mathrm{d}S$$

$$\Longrightarrow \qquad -P = \frac{\partial U}{\partial V}\ , T = \frac{\partial U}{\partial S} \tag{3.6}$$

oft auch $\quad -P = (\frac{\partial U}{\partial V})_S \quad , \quad T = (\frac{\partial U}{\partial S})_V \quad$ bei festgehaltenem S bzw. V.

3.1 Beispiele

Beispiele: sind die makroskopische ($\rightarrow$ HS) Definition von S und die mikroskopische Definition($\rightarrow$ 2.3) kompatibel?
Für das ideale Gas fanden wir:

$$U = \frac{3}{2}nRT \tag{3.7}$$

Für $T =$const., d.h. $\mathrm{d}T = 0 \quad \Longrightarrow \quad \mathrm{d}U = 0$
$\mathrm{d}U = 0 \overset{2.HS}{=} -P\mathrm{d}V + T\mathrm{d}S \quad \longrightarrow \mathrm{d}S = \frac{P}{T}\mathrm{d}V$

$$\downarrow$$

$$= \frac{nR}{V}$$

$$\hookrightarrow S_2 - S_1 = nR\int_{V_1}^{V_2}\frac{\mathrm{d}V}{V} = nR\ln\frac{V_2}{V_1} \quad , T = \text{const.} \tag{3.8}$$

Das Ergebnis ist identisch zur mikroskopischen Betrachtung in 2.3!

Satz 3.2 *Die makroskopische und die mikroskopische Definition der Entropie sind konstant. Steigende Gleichverteilung im Ortsraum*

Beispiel: wie eben, nur $T \neq$const., aber $V =$const.
$\mathrm{d}U = \frac{3}{2}nRT \overset{2.HS(\mathrm{d}V=0)}{=} T\mathrm{d}S \quad \Longrightarrow \quad \mathrm{d}S = \frac{3}{2}nR\frac{\mathrm{d}T}{T}$

$$S_2 - S_1 = \Delta S = \frac{3}{2}nR\ln\frac{T_2}{T_1} \quad , V = \text{const.} \tag{3.9}$$

S steigt bei Temperaturerhöhung $\longrightarrow$ Gleichverteilung im Impulsraum steigt !!

Beispiel: wie eben, $T \neq$const, $P =$const.
Mit $\mathrm{d}U = \frac{3}{2}nR\mathrm{d}T \overset{2.HS}{=} -P\mathrm{d}V + t\mathrm{d}S$ drücke V als Funktion $V = V(T, P)$ aus.
$\mathrm{d}V = (\frac{\partial V}{\partial T})_P\mathrm{d}T + (\frac{\partial V}{\partial P})_T\mathrm{d}P$
mit dem idealen Gasgesetz $PV = nRT$
$\mathrm{d}V = \frac{nR}{P}\mathrm{d}T + (-\frac{nRT}{P^2}\underbrace{\mathrm{d}P}_{=0})$
Einsetzen: $\frac{3}{2}nR\mathrm{d}T = -nR\mathrm{d}T + T\mathrm{d}S$
$\frac{5}{2}nR\frac{1}{T}\mathrm{d}T = \mathrm{d}S$

$$\Longrightarrow \qquad S_2 - S_1 = \frac{5}{2}nR\ln\frac{T_2}{T_1} = \Delta S \quad , P = \text{const.} \tag{3.10}$$

Interpretation:
Warum steigt die Entropie mit der Temperatur?
Betrachte Verteilung im Phasenraum.
Als Funktion des Ortes x: homogen.
Als Funktion des Impulses p: Maxwell-verteilung
$V = \text{const.}$
$P = \text{const.}$

Satz 3.3 *Entropie ist Maß für Gleichverteilung im Phasenraum*

$\Delta S\ |_{P=\text{const.}} > \Delta S\ |_{V=\text{const.}}$ wegen Ausdehnung des Gases, daher mehr Gleichverteilung.

Kapitel 4

Anwendungen

4.1 Wärmekapazität von Systemen

Wie hängt die Wärmemenge mit der Temperatur T zusammen?

Definition 4.1

$$\delta Q =: C\mathrm{d}T \qquad \textit{Wärmekapazität} \quad C, \quad [C] = \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}}$$

C hängt von der Stoffmenge ab (offensichtlich). Daher definieren wir weiter:
$C =: nc \qquad c$ spezifische Wärme oder Molwärme, $\quad [c] = \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{Kmol}}$
oder auch: $C =: V\,\tilde{c}$
i.a. gilt: $C = C(T); \quad c = c(T); \quad \tilde{c} = \tilde{c}\,(T)$

Beispiel: (ideales Gas)
$C = (\frac{\partial Q}{\partial T})_{V=\text{const. oder } P=\text{const.}}$
Es gilt: $\partial Q = \mathrm{d}U + P\mathrm{d}V$

a) $V = \text{const.}$, d.h. $\mathrm{d}V = 0$ (isochor)

$$\Longrightarrow \qquad \partial Q = \mathrm{d}U = \frac{3}{2}nR\mathrm{d}T \tag{4.1}$$

$$\Longrightarrow \qquad C_V = (\frac{\partial Q}{\partial T})_V = \frac{3}{2}nR \qquad \text{ist keine Funktion der Temperatur} \tag{4.2}$$

b) $P = \text{const.}$, d.h. $\mathrm{d}P = 0$ (isobar)
$\partial Q = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V$
fasse U auf als Funktion von $T + V$.
$\Longrightarrow \qquad \mathrm{d}U = (\frac{\partial U}{\partial T})_V\mathrm{d}T + (\frac{\partial U}{\partial V})_T\mathrm{d}V$
$\Longrightarrow \qquad \partial Q = (\frac{\partial U}{\partial T})_V\mathrm{d}T + [P + (\frac{\partial U}{\partial V})_T]\mathrm{d}V$
fasse V als Funktion $V = V(T, P)$ auf
$\mathrm{d}V = (\frac{\partial V}{\partial T})_P\mathrm{d}T + (\frac{\partial V}{\partial P})_T\mathrm{d}P$
$\Longrightarrow \qquad \partial Q = (\frac{\partial U}{\partial T})_V + [(\frac{\partial U}{\partial V})_T + P](\frac{\partial V}{\partial T})_P\mathrm{d}T, \qquad (\frac{\partial U}{\partial T})_V = C_V, \quad (\frac{\partial U}{\partial V})_T = 0,$
$(\frac{\partial V}{\partial T})_P = \frac{nR}{P}$
$\Longrightarrow \qquad \partial Q = (C_V + nR)\mathrm{d}T$

$$\Longrightarrow \qquad C_P = C_V + nR > C_V$$

$C_P > C_V$ weil Arbeit in die Volumenerhöhung gesteckt wird.

Definition 4.2

$$\kappa := \frac{C_P}{C_V} \qquad [\kappa] = 1 \quad \kappa : Adiabatenexponent$$

z.B. gilt für ein ideales monoatomares Gas: $\kappa = \frac{5}{3}$
Hat ein Molekül f Freiheitsgrade gilt:
$C_V = \frac{f}{2}nR \quad ; \quad C_P = (\frac{f}{2} - 1)nR$
$\Longrightarrow \qquad \kappa = \frac{f+2}{f}$
Zum Beispiel hat ein hantelförmiges Molekül 3 Translations- und 2 Rotationsfreiheitsgrade.
$\longrightarrow \qquad f = 5 \qquad \Longrightarrow \qquad \kappa = \frac{7}{5}$

Beispiel: Nutzen der Wärmekapazität
Welche gemeinsame Endtemperatur stellt sich ein?
$Q_{ges} = \text{const.} = Q_{Eisen} + Q_{H_2O} = C_{Eisen}T_{Eisen} + C_{H_2O}T_{H_2O}$
$= (C_{Eisen} + C_{H_2O})T_{END}$

$$\Longrightarrow \qquad T_{END} = \frac{C_{Eisen}T_{Eisen} + C_{H_2O}T_{H_2O}}{C_{Eisen} + C_{H_2O}}$$

4.2 Expansion idealer Gase

Wir betrachten vier Grenzfälle:

	reversibel	vollständig irreversibel
isotherm	1)	2)
adiabatisch	4)	3)

1) Reversible isotherme Expansion eines idealen Gases

$$\delta W = -P\mathrm{d}V(2.Hauptsatz)$$

$$\Delta W = -\int_{V_1}^{V_2} P\mathrm{d}V = -\int_{V_1}^{V_2} nRT\frac{1}{V}\mathrm{d}V$$

$$\Longrightarrow \qquad \Delta W = -nRT\ln\frac{V_2}{V_1} \tag{4.3}$$

Für $V_2 > V_1$, d.h. für Expansion des Gases, $\Delta W < 0$, das Gas leistet Arbeit.
Merkregel: *„Das Gas ist egoistisch." (Vorzeichen!)*
Diese Energie kommt aus dem Wärmebad, das dafür sorgt, dass gilt T =const. Das Gas hat nur die Rolle eimes Vermittlers. Seine innere Energie $U = \frac{3}{2}nRT$ =const bleibt unverändert, aber die Entropie nimmt zu. ($\mathrm{d}U = \delta W + \delta Q = -P\mathrm{d}V + T\mathrm{d}S$)
Ist grundverschieden, von der Expansion einer Hookschen-Feder (Energie aus der Feder).
Verschiebung im PV- bzw. TS-Diagramm:
2) Vollständig irreversible isotherme Expansion eines idealen Gases
z.B. plötzlich Gewicht weg:
$\Longrightarrow \quad \text{Kraft}= 0 \quad \Longrightarrow \quad \text{Arbeit}= 0 \quad \Longrightarrow \quad \Delta W_{\text{irrev}} = 0 > \Delta W_{\text{rev}}$
Wie vom 1.Hauptsatz zu erwarten war.
mit: $\mathrm{d}U = \frac{3}{2}Rn\underbrace{\mathrm{d}T}_{=0} = underbrace\delta W_{=0} + \delta Q \quad \Longrightarrow \quad \Delta Q = 0$
3) Vollständig irreversible adiabatische Expansion eines idealen Gases

siehe 2) $\Delta W = 0$ mit: $\mathrm{d}U = \frac{3}{2}Rn\mathrm{d}T = underbrace\delta W_{=0} + underbrace\delta Q_{=0} = 0 \implies \Delta T = 0$
4) Reversible adiabatische Expansion eines idealen Gases
d.h. $\delta Q = 0 = T\mathrm{d}S \implies \mathrm{d}S = 0$ (isentropisch)

$$\mathrm{d}U = -P\mathrm{d}V + T\mathrm{d}S = \frac{3}{2}nR\mathrm{d}T, \mathrm{mit} PV = nRT$$

$$\implies \quad \frac{\mathrm{d}T}{T} = -\frac{2}{3}\frac{\mathrm{d}V}{V} \quad \implies \quad \ln\frac{T_2}{T_1} = -\frac{2}{3}\ln\frac{V_2}{V_1} \quad \implies \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{-\frac{2}{3}}$$

$$\implies \quad T_1 V_1^{\frac{2}{3}} = T_2 V_2^{\frac{2}{3}=\kappa-1} \tag{4.4}$$

$$\implies \quad P_1 V_1^{\frac{5}{3}} = P_2 V_2^{\frac{5}{3}=\kappa} \tag{4.5}$$

$$\implies \quad PV^\kappa = \mathrm{const} \qquad \text{Adiabatengleichung des idealen Gases} \tag{4.6}$$

$$\Delta W: \qquad \mathrm{d}U = \delta W + \underbrace{\delta Q}_{=0} = \frac{3}{2}nR\mathrm{d}T$$

$$\implies \quad \Delta W = \frac{3}{2}nR(T_2 - T_1) < 0 \qquad T_2 < T_1 \tag{4.7}$$

In diesem Fall, kommt die Energie die der geleisteten mechanischen Arbeit entspricht aus dem Gas, es kühlt sich ab. Seine Enteopie bleibt konstant.

4.3 Der Carnotsche Kreisprozess

Technisch relevante Maschinen verwenden Kreisprozesse, d.h. nach einem Arbeitszyklus nimmt die Maschine wieder den gleichen thermodynamischen Zustand an.
Interessant: Wärme $\longleftrightarrow$ mechanische Arbeit
z.B. Motor, Wärmepumpe, Kühlschrank,...
Der 1.Hauptsatz verbietet unmittelbar periodisch arbeitende Maschinen, die nichts als mechanische Arbeit liefern. Wegen $\mathrm{d}U = 0$ nach einem Zyklus und $\delta Q = 0 \implies \delta W = 0$ Eine solche Maschine nennt man perpetuum mobile 1.Art.

Satz 4.1 *Es gibt kein perpetuum mobile 1.Art*

Der 1.Hauptsatz verbietet jedoch kein perpetuum mobile 2.Art. Dies ist eine periodisch arbeitende Maschine. die nichts tut, als einem Wärmebad Energie zu entziehen, d.h. es abzukühlen und mechanische Arbeit zu leisten. ($\mathrm{d}U = 0 = \delta W + \delta Q$)
Gibt es ein peepetuum mobile 2.Art?
Veranschaulichung eines Kreisprozesses:
Daher studieren wir einen Elementarprozess, den Carnotschen Kreisprozess.

① reversible isotherme Expansion einer Arbeitssubstanz bei einer hohen Temperatur T_H

② reversible adiabatische Expansion einer Arbeitssubstanz auf eine niedrige Temperatur T_K

③ reversible isotherme Kompression einer Arbeitssubstanz bei einer niedrigen Temperatur T_K

④ reversible adiabatische Kompression einer Arbeitssubstanz auf eine höhere Temperatur T_H Die Arbeitssubstanz kann ein ideales Gas sein -muss aber kein ideales

Gas sein.

$$
\begin{aligned}
\Delta U_{\circlearrowleft} &= \Delta Q_{\circlearrowleft} + \Delta W_{\circlearrowleft} = 0 \qquad (4.8)\\
\Longrightarrow \quad \Delta W_{\circlearrowleft} &= -\Delta Q_{\circlearrowleft}\\
= -(T_H(S_2-S_1) - T_K(S_2-S_1)) &= -(T_H - T_K)(S_2-S_1) \qquad (4.9)
\end{aligned}
$$

Die in ① geleistete mechanische Arbeit kommt aus dem Wärmebad mit der Temperatur T_H.
Wir konvertieren jedoch wieder mechanische Arbeit in Wärme ③, das Wärmebad mit der Temperatur T_K wird also aufgeheizt (außer falls $T_K = 0\mathrm{K}$). Wärme wird damit im Allgemeinen nich vollständig in mechanische Arbeit umgewandelt.
Wirkungsgrad

Definition 4.3 $\eta := \left|\frac{\Delta W_{\circlearrowleft}}{\Delta Q_H}\right| \qquad [\eta] = 1$

Mit $\Delta Q_H + T_H(S_2 - S_1)$, $\quad \eta = \frac{(T_H - T_K)(S_2 - S_1)}{T_H(S_2 - S_1)}$
$\Longrightarrow \eta = 1 - \frac{T_K}{T_H} \leq 1$ nicht gebunden an ideales Gas, auch für andere Arbeitssubstanzen gültig
Wirkungsgrad des Carnotschen Kreisprozesses bei reversibler Prozessführung.
Bei irreversibler Prozessführung gilt: $\Delta Q_{irrev} < \Delta Q_{rev}$ (1.Hauptsatz)

$$\eta = \left|\frac{\Delta W_{\circlearrowleft}}{\Delta Q_H}\right| = \left|\frac{\Delta Q_H + \Delta Q_K}{\Delta Q_H}\right| = \left|1 + \frac{\Delta Q_K}{\Delta Q_H}\right|$$

mit $\Delta Q_H^{irrev} < \Delta_H^{rev} > 0$ Energie wird dem Wärmebad entnommen
$\Longrightarrow$ Bruch $\frac{\Delta Q_K}{\Delta Q_H}$ wird dem Betrag nach größer, bei irreversiblen Prozessen.
mit $\Delta Q_K^{irrev} < \Delta Q_K^{rev} < 0$ Energie wird ins Wärmebad gesteckt
$\Longrightarrow$ Bruch $\frac{\Delta Q_K}{\Delta Q_H}$ ist negativ. Er wird negativ für irreversible Prozessführung.

$$\Longrightarrow \quad \eta \leq 1 - \frac{T_K}{T_H}$$

Wirkungsgrad des Carnotschen Kreisprozesses bei beliebiger Prozessführung.
$\longrightarrow$ Es folgt: Perpetuum mobile 2.Art.
Grund: Wählt man nur ein Wärmebad, d.h. $T_H = T_K \quad \longrightarrow \quad \eta = 0 \qquad \Longrightarrow$
Es ist also nicht möglich eine periodisch arbeitende Maschine zu bauen, die nichts tut, als ein Wärmebad abzukühlen und mechanische Arbeit zu leisten (perpetuum mobile 2.Art). Veranschaulichung:
Beispiel: Arbeitssubstanz = ideales Gas $\downarrow$ Übertrieben, normalerweise ist die Fläche im Kreisprozess viel kleiner.

Kapitel 5

Reale Gase

5.1 Die Van-der-Waals Zustandsgleichung

Im Gegensatz zum idealen Gas wollen wir jetzt die Wechselwirkung der Gasmoleküle explizit berücksichtigen.
Wir idealisieren die Gasmoleküle als Kugeln mit:
Radius r
Querschnitt $\sigma = \pi r^2$ $\quad (\equiv$ Wirkungsquerschnitt)
Hilfsgröße: Mittlere freie Weglänge
Bewegt sich ein Molekül um die Strecke l, hat es ein Volumen $= l\sigma$ (falls $r \ll l$) überstrichen.
Die Zahl der Moleküle in diesem Volumen ist $\frac{N}{V}(\sigma l)$ (Dreisatz).
Wird diese Zahl ≈ 1 findet im Mittel ein Stoß statt:

$$l = \frac{1}{\frac{N}{V}\sigma} \qquad \text{mittlere freie Weglänge.}$$

Zustandsgleichung:
Wieder betrachten wir ein Zeitintervall dt. Wie groß ist der Kraftstoß $F_x dt$ auf den Stempel? Haben die Teilchen z.B. einen Impuls p_{1x} gilt:

$$I. \qquad F_{1x} dt = 2 p_{1x}^{\text{Rand}} dN_1$$

Satz 5.1 *Impuls am Rand ist anders als in der Mitte. Mitte: Anziehung auf das Teilchen ist netto 0. Außen: Anziehung der anderen Teilchen auf das Teilchen ist netto nicht 0 $\Longrightarrow$ Abschwächung des Impulses.*

Die Wechselwirkung hat 2 Effekte:
1) Im Gas wirken im Mittel keine Kräfte. Am Rand des Gases schon!
Die Dicke des Randes sei d. Dort wirkt die Kraft $\approx \alpha \left(\frac{V}{N}\right)^{-1}$, α: Proportionalitätskonstante.
Das Molekül ist für eine Zeit $= \frac{d}{v_{1x}}$ in der Randzone.

$$p_{1x}^{\text{Rand}} = p_{1x} - \alpha \frac{N}{V} \frac{d}{v_{1x}} \qquad II.$$

2) Die Zahl der Teilchen dN_1, die im Zeitintervall dt mit dem Stempel stoßen, ist (Dreisatz)

$$\frac{dN_1}{N_1} = \frac{1}{2}\frac{dV}{V} = \frac{1}{2}\frac{dL \cdot A}{V}$$

Ohne Stöße würde ein Molekül im Zeitintervall dt die Strecke dx zurücklegen. Für einen zentralen Stoß, entlang der x-Achse, zweier Teilchen mit entgegengesetztem Impuls, verlängert sich die Strecke effektiv auf $dx + 2r$.

Im Mittel erfährt das Molekül auf einer freien Weglänge l einen Stoß, es gilt also:

$$l \quad \longrightarrow \quad l\left(1+\frac{2r}{l}\right)$$

Fürbeliebige Stöße reduziert sich dies um einen Faktor β:

$$l \quad \longrightarrow \quad l\left(1+\beta\frac{2r}{l}\right)$$

Also:

$$dL = dx\left(1+\beta\frac{2r}{l}\right) = v_{ix}dt\left(1+\beta\frac{2r}{l}\right) = \frac{p_{ix}}{m}dt\left(1+\beta\frac{2r}{l}\right)$$

Damit wird:

$$dN_1 = N_1\frac{1}{2}\frac{A}{V}\frac{p_{ix}}{m}dt\left(1+\beta\frac{2r}{l}\right) \qquad III.$$

1) und 2) führen also zu $(II + III \text{ in } \quad I)$

$$F_{ix}dt = 2\left(pix - \alpha\frac{N}{V}\frac{d}{v_{ix}}\right)N_1\frac{1}{2}\frac{A}{V}\frac{p_{ix}}{m}\left(1+\beta\frac{2r}{l}\right)dt$$

Somit wird $P_1 = \frac{F_{ix}}{A}$
Summation über alle Impulse p_{ix}

$$\Longrightarrow \quad P = \sum_i N_i\left(p_{ix} - \alpha\frac{N}{V}\frac{d\cdot m}{p_{ix}}\right)\frac{1}{V}\frac{p_{ix}}{m}\left(1+\beta\frac{2r}{l}\right)$$

$$\Longrightarrow \quad \left(P + N\alpha\frac{N}{V}\frac{d}{V}\right) =$$

$$= \sum N_i\frac{p_{ix}^2}{m}\frac{1}{V}\left(1+\beta\frac{2r}{l}\right)$$

mit $\left(1+\beta\frac{2r}{l}\right) \approx \left(1-\beta\frac{2r}{l}\right)^{-1}$
$\left(P + a\left(\frac{n}{V}\right)^2\right)\left(V - V\beta\frac{2r}{l}\right) = nRT$

$$\Longrightarrow \quad \left(P + a\left(\frac{n}{V}\right)^2\right)(V - nb) = nRT \qquad \text{Van-der-Waals-Gleichung (Zustandsgleichung realer Gase)}$$

mit $a = b = 0 \quad \Longrightarrow \quad PV = nRT \quad$ ideales Gas
Innere Energie des realen Gases

$$dU = D(\text{kinetische Energie und potentielle Energie}) = \frac{3}{2}nRdt + \text{Binnendruck}\cdot dV = \frac{3}{2}nRT - a\left(\frac{n}{V}\right)^2\cdot dV$$

$$\Longrightarrow \quad U = \frac{3}{2}nRT - a\frac{n^2}{V} = U(T,V)$$

mit $a = 0 \Longrightarrow \quad U = \frac{3}{2}nRT$ ideales Gas

5.2 Phasenumwandlungen

$P(V) =?$, $P = \frac{nRT}{(V-nb)} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2$
graphisch:
Für große T sind Binnendruck und Kovolumen vernachlässigbar und es gilt wieder $PV = nRT$.
Für kleine T gibt es Bereiche mit $\frac{dP}{dV} > 0$
Ein Bereich mit $\frac{dP}{dV} > 0$ ist instabil. (These)
Beweis:
$\frac{dP}{dV} \leq 0$: Volumenreduktion (Fluktuation)
$\Longrightarrow$ Druck P steigt; Kraft auf Stempel steigt.
$\Longrightarrow$ Volumen steigt wieder
$\frac{dP}{dV} > 0$: Volumenreduktion (Fluktuation)
$\Longrightarrow$ Druck P sinkt; Kraft auf Stempel sinkt.
$\Longrightarrow$ Volumen sinkt weiter ...
$\Longrightarrow$ instabiles Verhalten
Maxwellkonstruktion: Fläche ABC = Fläche EDC
Beweis:
Beweis:
Wähle andere Horizontale als Maxwell-Konstruktion. Gehe von E nach A über DCB $\Longrightarrow$ Gas leistet mechanische Arbeit. Gehe zurück nach E über Horizotale $\Longrightarrow$ stecke weniger Arbeit in Gas. $\rightsquigarrow$ 1.Hauptssatz
② $\hat{=}$ übersättigter Dampf (Kompression und keine Kondentationskeime)
① $\hat{=}$ Siedeverzug (Druckabsenkung und keine Keime)

Satz 5.2 *Zwischen den Phasen gasförmig/flüssig gibt es einen kontinuierlichen Übergang*

Beispiel:
A $\hat{=}$ flüssiger Phase
B $\hat{=}$ gasförmiger Phase
$A \longrightarrow B$: beobachte Phasenübergänge
$B \longrightarrow C : V = \text{const}$, erhöhe T
$C \longrightarrow D : P = \text{const}$, Kompression
$D \longrightarrow A : V = \text{const}$, senke T
ohne dass wir auf dem Weg $BCDA$ einen Phasenübergang beobachtet hätten. Nur im Koexistenzbereich kann man die Umwandlung sehen (wegen unterschiedlichen Brechungsindizes).
Dampfdruckkurve:
$T_{Tr} = 273,16\text{K}$ per Definition (Basiseinheit K)
$P_{Tr} = (4,6\text{Torr}) = 613,3\text{Pa}$
A: Für $T < T_{Tr}$ gibt es keine flüssige Phase mehr! Senke P bei $T = \text{const} \Longrightarrow$ Phasenübergang fest $\longrightarrow$ gasförmig $\hat{=}$ Sublimation.
B: Für $T > T_{Tr}$ kann man bei $P = \text{const.}$ einen Phasenübergang flüssig $\longrightarrow$ gasförmig hervorrufen. Diser ist mit einem Sprung in der Entropie verknüpft. Somit macht auch die Wärme $\delta Q = T\mathrm{d}S$ einen Sprung $\hat{=}$ latende Wärme $\hat{=}$ Phasenübergang 1.Ordnung (kein Sprung bei Phasenübergang 2.Ordnung).
Zur Erinnerung: ideales Gas, $P = \text{const.}$ (Kap. 3.1)
$S - S_0 = \frac{5}{2} nR \ln \frac{T}{T_0}$, $P = \text{const.}$
latende Wärme: $\Delta Q_{\text{PÜ}} = T_{\text{PÜ}} \cdot \Delta S_{\text{PÜ}}$

Kapitel 6

Thermodynamische Potentiale und Extremalbedingungen

6.1 Die freie Energie

1) abgeschlossenes System

Satz 6.1 *2.Hauptsatz: Bei vorgegebenen N, V, U wird der Zustand maximaler Entropie angenommen.*

2) System ist an ein Wärmebad gekoppelt
Nun sind N, V, T vorgegeben.
Welcher Zustand wird angenommen?
Um das Problem mittels des 2.Hauptsatzes diskutieren zu können, betrachten wir ein übergeordnetes TOTales System, dass aus BAD plus System besteht.
Bei Vorgegebener innerer Enerie $U_{TOT} = Q + Q_{BAD} = \text{const.}$ wird $S_{TOT} = S + S_{BAD}$ maximal. Wir kürzen ab:

$$\begin{aligned}
& S_{TOT} = \text{max!} \\
\Longrightarrow \quad & S + S_{BAD} = \text{max!} \qquad / \cdot T_{BAD} \\
\Longrightarrow \quad & ST_{BAD} + T_{Bad}S_{BAD} = \text{max!} \\
\text{mit} \quad & T_{Bad}S_{BAD} = Q_{BAD} = U_{TOT} - Q = U_{TOT} - U \\
\Longrightarrow \quad & T_{BAD}S + \underbrace{U_{TOT}}_{=\text{const.}} - U = \text{max!} \\
\Longrightarrow \quad & T_{BAD}S - U = \text{max!} \qquad / \cdot (-1) \\
\Longrightarrow \quad & U - T_{BAD}S = \text{min!}
\end{aligned}$$

a) Entropie S des Systems sei vorgegeben, d.h. $S = \text{const}$

$$\Longrightarrow \quad U = \text{min!}$$

Satz 6.2 *Bei vorgegebenen N, V, S wird der Zustand minimaler innerer Energie U angenommen.*

b) Die Temperatur T des Systems sei konstant, d.h. $T = T_{BAD} = \text{const.}$

$$\Longrightarrow \quad U - TS = \text{min!}$$

Satz 6.3 *Bei vorgegebenen N, V, T wird der Zustand minimaler freier Energie F angenommen.*

mit der Definition für die freie Energie F

$$F = F(V,T) := U - TS$$

Es gilt:

$$\begin{aligned}
\mathrm{d}F = \mathrm{d}(U - TS) &= \mathrm{d}U - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T \\
&= -P\mathrm{d}V + T\mathrm{d}S - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T \\
&= \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T \\
&\Longrightarrow \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P \quad , \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S
\end{aligned}$$

Bei vorgegebenem Volumen und vorgegebener Temperatur gilt: $F = \text{const.}$

6.2 Enthalpie und freie Enthalpie

3) System kann mechanische Arbeit leisten, hierbei sei $P = \text{const.}$, zudem $T = \text{const.}$ bzw. $S = \text{const.}$ $\longrightarrow$ freie Enthalpie bzw. Enthalpie.
Bei vorgegebener innerer Energie $U_{TOT} = U + Q_{BAD} + W = \text{const.}$ wird $S_{TOT} = S + S_{BAD}$ maximal.

$$\begin{aligned}
&\Longrightarrow \quad S + S_{BAD} = \text{max!} \qquad / \cdot T_{BAD} \\
&\Longrightarrow \quad T_{BAD} \cdot S + T_{BAD} \cdot S_{BAD} = \text{max!} \\
&\text{mit} \quad T_{BAD} \cdot S_{BAD} = Q_{BAD} = U_{TOT} - U - W \\
&\Longrightarrow \quad T_{BAD} \cdot S + \underbrace{U_{TOT}}_{=\text{const.}} - U - W = \text{max!} \\
&\Longrightarrow \quad T_{BAD} \cdot S - U - P \cdot V = \text{max!} \qquad / \cdot (-1) \\
&\Longrightarrow \quad U + P \cdot V - T_{BAD} \cdot S = \text{min!}
\end{aligned}$$

a) $T = T_{BAD}$
$\Longrightarrow \quad U + PV - TS = \text{min!}$

Satz 6.4 *Bei vorgegebenen N, P, T wird der Zustand minimaler freier Enthalpie angenommen.*

Mit der Definition für die freie Enthalpie G (oder Gibbs'sche Energie)

$$G = G(P,T) := U + PV - TS$$

b) betrachten wir hingegen S als vorgegeben, d.h. $S = \text{const.}$ ($\Longrightarrow \quad T \neq T_{BAD} = \text{const.}$)
$\Longrightarrow \quad U + PV = \text{min!}$

Satz 6.5 *Bei vorgegebenen N, P, S wird der Zustand minimaler Enthalpie H angenommen.*

mit der Definition für die Enthalpie H

$$H = H(P,S) := U + PV$$

Es gilt:

$$
\begin{aligned}
dH &= d(U+PV) = dU + PdV + VdP \\
&= -PdV + TdS + PdV + VdP \\
&= TdS + VdP \\
&= \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP + \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS \\
\Longrightarrow &= T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P \\
\Longrightarrow &= V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S
\end{aligned}
$$

Zusammenfassend: N=const

	V	P
S	U(V,S)	H(P,S)
T	F(V,T)	G(P,T)

$$
\begin{aligned}
U &= U(V,S) \mathrel{\hat{=}} \text{ innere Energie} \\
F &= F(V,T) \mathrel{\hat{=}} \text{ freie Energie} \\
H &= H(P,S) \mathrel{\hat{=}} \text{ Enthalpie} \\
G &= G(P,T) \mathrel{\hat{=}} \text{ freie Enthalpie}
\end{aligned}
$$

$N \neq$ const. (Chemie) $\Longrightarrow$ weitere Potentiale...

6.3 Expansion realer Gase

Joule-Thomson-Effekt: irreversible, adiabatische Expansion realer Gase.
Den irreversiblen Prozess können wir nicht beschreiben. Betrachten wir jedoch nur Anfangs- und Endzustand so gilt:
adiabatischer Prozess:

$$
\begin{aligned}
\Delta Q &= Q_2 - Q_1 = 0 \\
Q_1 &= U_1 + P_1 V_1 \\
Q_2 &= U_2 + P_2 V_2
\end{aligned}
$$

d.h. innere Energie ist nicht erhalten. Enthalpie $H = U + PV$ ist erhalten.
Enthalpie des realen Gases:
(Kap. 5.1)

$$U = \frac{3}{2} nRT - a\frac{n^2}{V}$$

$$(P + a\left(\frac{n}{V}\right)^2)(V - nb) = nRT \quad \Longrightarrow \quad P = \frac{nRT}{V-nb} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2$$

Satz 6.6 $\Longrightarrow \quad H = H(T,V)$
eigentlich $T = T(P,S)$, $V = V(P,S)$
$= \frac{3}{2}nRT - a\frac{n^2}{V} + \left(\frac{nRT}{V-nb} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2\right)V$
$=$*const. Enthalpie des realen Gases*

$$\Longrightarrow \quad dH = 0 = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T dV$$

$$\Longrightarrow \quad dT = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V} dV$$

Einsetzen:

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T &= a\frac{n^2}{V^2} + (\frac{nRT}{V-nb} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2) + V(-\frac{nRT}{(V-nb)^2} + 2a\frac{n^2}{V^2}) \\
&= \frac{nRT(V-nb) - VnRT}{(V-nb)^2} + 2a\frac{n^2}{V^2} = 2a\frac{n^2}{V^2} - \frac{bn^2RT}{(V-nb)^2} \\
\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V &= \frac{3}{2}nR + \frac{nRV}{V-nb} \\
\Longrightarrow \quad -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V} &= \frac{-\frac{2an}{RV^2} + \frac{bnT}{(V-nb)^2}}{\frac{3}{2} + \frac{V}{V-nb}}
\end{aligned}$$

Satz 6.7 *Zähler kann negativ werden für $T < T_i$ $\qquad T_i$: Inversionstemperatur*

mit $T_i = \frac{2a(V-nb)^2}{RV^2b}$ $\qquad (nb \ll V)$
$\Longrightarrow \quad T_i \approx \frac{2a}{Rb}$ Inversionstemperatur
Unterhalb der Inversionstemperatur T_i kühlt sich das reale Gas ab, oberhalb erwärmt es sich (bei Expansion).
Diesen Effekt, den Joule-Thomson-Effekt, nutzt man zur Verflüssigung von Gasen.
Ideales Gas:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \Longrightarrow \quad dT = 0$$

d.h. beim idealen Gas bleibt die Temperatur unverändert.

Kapitel 7

Wärmeleitung und Diffusion

Bislang haben wir folgende Fragen nicht beantwortet:
Wie schnell stellt sich die gleiche Temperatur ein, wenn wir z.B. zwei Gasvolumina mit Temperatur T_1 und T_2 in Kontakt bringen? $\Longrightarrow$ Wärmeleitung
Wie schnell stellt sich eine Gleichverteilung der Teilchendichten ein, wenn z.B. zwei Gasvolumina mit Teilchendichten $\frac{N_1}{V}$ und $\frac{N_2}{V}$ in Kontakt bringen? $\Longrightarrow$ Diffusion.
Zunächst Kontinuitätsgleichung (Erhaltungssätze)
Zur Erinnerung (Elektrodynamik):
Maxwell-Gleichungen $\Longrightarrow$ $div\vec{j} + \frac{\partial\varrho}{\partial t} = 0$ Ladungserhaltung
mit $\vec{j} \stackrel{\wedge}{=}$ Stromdichte; $[\vec{j}] = \frac{A}{m^2}$
$\varrho \stackrel{\wedge}{=}$ Ladungsdichte; $[\varrho] = \frac{As}{m^3}$
Integration über Volumen V

$$\begin{aligned} \int_V div\vec{j}dV \quad &+ \quad \frac{\partial}{\partial t}\int_V \varrho dV = 0 \\ = \oint_{A(V)} \vec{j}d\vec{A} = I \quad &= \frac{\partial}{\partial t}(Q) \\ \Longrightarrow \quad I \quad &= \quad -\dot{Q} \end{aligned}$$

analog:

$$u \stackrel{\wedge}{=} \frac{\text{Wärme } Q}{\text{Volumen } V} \quad ; \quad [u] = \frac{\text{J}}{\text{m}^3}$$

$$\vec{w} \stackrel{\wedge}{=} \frac{\text{Wärme}}{\text{Zeit} \cdot \text{Fläche}} = \text{Wärmestromdichte} \quad ; \quad [w] = \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$$

$$\Longrightarrow \quad div \quad \vec{w} + \frac{\partial u}{\partial t} = 0 \qquad \text{Energieerhaltung}$$

bzw:

$$n \stackrel{\wedge}{=} \frac{\text{Teilchenzahl } N}{\text{Volumen } V} = \text{Teilchendichte} \quad ; \quad [n] = \frac{1}{\text{m}^3}$$

$$\vec{i} \stackrel{\wedge}{=} \frac{\text{Teilchenzahl}}{\text{Zeit} \cdot \text{Fläche}} = \text{Teilchenstromdichte} \quad ; \quad [i] = \frac{1}{\text{s} \cdot \text{m}^2}$$

$$\Longrightarrow \quad div \quad \vec{i} + \frac{\partial n}{\partial t} = 0 \qquad \text{Teilchenzahlerhaltung}$$

(mit $\vec{j} = q\vec{i}$ und $\rho = qn$ (Ladung eines Teilchens q) $\Longleftrightarrow$ $div \quad \vec{j} + \frac{\partial\rho}{\partial t} = 0$)

7.1 Wärmeleitung

Ansatz:

$$\vec{w} = -\kappa grad \quad T$$

κ: Wärmeleitfähigkeit; ist materialspezifisch; es kann gelten $\kappa = \kappa(T)$; $[\kappa] = \frac{\mathrm{W}}{\mathrm{K \cdot m}}$
Einsetzen:

$$div \quad \vec{w} + \frac{\partial u}{\partial t} = 0$$

$$= div((-grad(T)\kappa) + \frac{\partial u}{\partial t} = 0$$

Annahme: $\kappa = const$
mit der Wärmekapazität pro Volumen τ (siehe Kap. 4.1)

$$u = \tilde{c} \cdot T$$

Annahme: $\tilde{c} = const$

$$\Longrightarrow \qquad \Delta T - \frac{\tilde{c}}{\kappa}\frac{\partial T}{\partial t} = 0 \qquad \text{Wärmeleitungsgleichung}$$

Satz 7.1 *Gilt nicht nur für Gase*
Ähnlich wie Wellengleichung, aber nur $\frac{\partial}{\partial t}$, nicht $\frac{\partial^2}{\partial t^2}$

7.2 Diffusion

Wovon hängt $\vec{i}$ ab?
Ansatz:

$$\vec{i} = -D \cdot grad(n) \qquad \text{1. Ficksches Gesetz}$$

D Diffusionskoeffizient; materialspezifisch; es kann gelten $D = D(n)$; $[D] = \frac{\mathrm{m}^2}{\mathrm{s}}$
Einsetzen:

$$div(\vec{i}) + \frac{\partial n}{\partial t} = 0$$

$$= div(-D \cdot grad(n)) + \frac{\partial n}{\partial t} = 0$$

mit $D \neq D(n)$

$$\Longrightarrow \qquad \Delta n - \frac{1}{D}\frac{\partial n}{\partial t} \quad \text{Diffusionsgleichung (2. Ficksches Gesetz)}$$

Satz 7.2 *Gilt nicht nur für Gase*
Ist mathematisch völlig äquivalent zur Wärmegleichung

Beispiel: (Wärmeleitungsgleichung)

$$\Delta T - \frac{\tilde{c}}{\kappa}\frac{\partial T}{\partial t} = 0$$

stationärer Fall, d.h. $\frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad \Longrightarrow \quad \Delta T = 0$
$\Longrightarrow \quad T(x)$ ist Gerade

Beispiel: (Diffusionsgleichung in 2 Dimensionen)
Anfangsverteiling bei $t = 0$
mit Polarkoordinaten $r = \sqrt{x^2 + y^2}$

$$n(r, t=0) = n_0 \cdot \exp\,(-\left(\frac{r}{\sigma_0}\right)^2)$$

Lösung: (nachrechnen!)

$$\Delta n - \frac{1}{D}\frac{\partial n}{\partial t} = 0$$

$$\Longrightarrow \qquad n(r,t) = \left(\frac{\sigma_0}{\sigma(t)}\right)^2 n_0 \cdot \exp\,(-\left(\frac{r}{\sigma(t)}\right)^2)$$

mit $\sigma^2(t) = \sigma_0^2 + 4Dt$

Satz 7.3 *asymptotisch:*
Breite der Verteilung $\sim \sigma \sim \sqrt{t}$
Diffusion

Satz 7.4 *Zum Vergleich:*
Breite der Verteilung $\sim t$
freier Flug (ballistisch)

Kapitel 8

Das Plancksche Strahlungsgesetz

Im Photonen-Bild ist Licht in einem Körper nichts anderes als ein ideales Gas aus Photonen.
Da die Photonen-Energie gequantelt ist (siehe Quantenoptik) handelt es sich um ein Quantengas.
Zur Erinnerung: (Quantenoptik)
Wir betrachten einen von innen verspiegelten Würfel der Kantenlänge L (Hohlraum), d.h. es gilt die Randbedingung $\vec{E}_{\text{Oberfläche}} = 0$
$\Longrightarrow$ stehende Wellen

$$\Longrightarrow \qquad \vec{E} = \begin{pmatrix} sin(k_x x)E_x^0 \\ sin(k_y y)E_y^0 \\ sin(k_z z)E_z^0 \end{pmatrix}$$

mit den möglichen Werten für $\vec{k} = \begin{pmatrix} k_x \\ k_y \\ k_z \end{pmatrix}$

$$k_x = m_x \frac{\pi}{L} \quad ; \quad m_x \in \mathbf{N}$$

$$k_y = m_y \frac{\pi}{L} \quad ; \quad m_y \in \mathbf{N}$$

$$k_z = m_z \frac{\pi}{L} \quad ; \quad m_z \in \mathbf{N}$$

(für $k_x = -\frac{\pi}{L}$ führt $E_x \to -E_x$ und stellt keine unabhängige Lösung dar)
und den drei linear unabhängigen Polarisatoren von $\vec{E}$. Index σ bezeichne diese drei Möglichkeiten.
Die Indizes $\vec{k}$ und σ nummerieren alle möglichen Lösungen für $\vec{E}$ durch. Sie heißen auch Quantenzahlen.
Jede Lösung fat eine Frequenz f mit

$$2\pi f = \omega_{k,\sigma}$$

Die zugehörige Energie (Photonenenergie) ist quantisiert, d.h.

$$E_{k,\sigma} = n_{k,\sigma} \cdot \frac{h}{2\pi}\omega_{k,\sigma} \quad ; \quad n_{k,\sigma} \in \mathbf{N}$$

$$\Longrightarrow \qquad E_k = n_k \hbar \omega_k$$

mit "h quer" $\quad \hbar := \frac{h}{2\pi}$

Satz 8.1 *Was ist die innere Energie U dieses Quantengases aus Photonen?*
$\hat{=}$ *Plancksches Strahlungsgesetz.*

$$\begin{aligned} U &= < E > \\ &= \sum_{\vec{k},\sigma} < E_k > \\ &= \sum_{\vec{k},\sigma} < n_k \hbar\omega_k > \\ &= \sum_{\vec{k},\sigma} < n_k > \hbar\omega_k \end{aligned}$$

8.1 Der Bose (Planck) Faktor

Zur Erinnerung:
Bestimmung von Mittelwerten Zum Beispiel Mittelwert der Augenzahl $< A >$ beim Würfel

$$< A >= \frac{\sum_{i=1}^{6} A_i \cdot p_i}{\sum_{i=1}^{6} p_i}$$

$$p_i = \frac{1}{6} \quad ; \quad A_i = 1,2,3,4,5,6 \quad \Longrightarrow \quad < A >= 3,5$$

$p_i \hat{=}$ Boltzmann-Faktor

$$< A >= \frac{\sum_i A_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)}$$

$$\Longrightarrow \qquad < n_k >= \frac{sum_{n=0}^{\infty} n \exp\left(-\frac{n\hbar\omega_k}{k_B T}\right)}{sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{n\hbar\omega_k}{k_B T}\right)}$$

mit der Abkürzung $x = \exp\left(-\frac{n\hbar\omega_k}{k_B T}\right)$

$$\Longrightarrow \qquad < n_k >= \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n \cdot x^n}{\sum_{n=0}^{\infty} x^n}$$

mit $\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x}$ (geometrische Reihe) und $\sum_{n=0}^{\infty} n \cdot x^n = \frac{x}{(1-x)^2}$

$$\Longrightarrow \qquad < n_k >= \frac{\frac{x}{(1-x)^2}}{\frac{1}{1-x}} = \frac{x}{(1-x)} = \frac{1}{x^{-1} - 1}$$

$$< n_k >= \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_k}{k_B T} - 1\right)} \quad \text{Bose (Planck) Verteilung (Faktor)}$$

graphisch:
($\hat{=}$ $\omega_k \to \infty$! keine Ultraviolettkatastrophe)

$$T \to \infty \quad \Longrightarrow \quad < n_k > \approx \frac{k_B T}{\hbar\omega_k}$$

Somit stehen wir bei:

$$U = \sum_{\vec{k},\sigma} < n_k > \hbar\omega_k = \sum_{\vec{k},\sigma} \frac{1}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega_k}{k_B T}\right) - 1\right)} \hbar\omega_k$$

8.2 Die Zustandsdichte

Vorgehen:

1. Schritt: $\sum_{\vec{k}} \longrightarrow \int \mathrm{d}^3 k$
2. Schritt: $\int \mathrm{d}^3 k \longrightarrow \int \ldots \mathrm{d}E$

1.Schritt:
Zur Erinnerung:
analog: $\Delta x \stackrel{\wedge}{=} \frac{\pi}{L}$

$$\Longrightarrow \qquad \sum_{\vec{k}} = \frac{1}{\left(\frac{\pi}{L}\right)^3} \int_{k_x,k_y,k_z \geq 0} \mathrm{d}^3 k = \left(\frac{1}{2}\right)^3 \frac{1}{\left(\frac{\pi}{L}\right)^3} \int \mathrm{d}^3 k$$
$$= \frac{1}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} \int \mathrm{d}^3 k$$

$$\sum_{\vec{k},\sigma} \longrightarrow 3 \cdot \frac{1}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} \int \mathrm{d}^3 k$$

Ist gerechtfertig weil zum Beispiel sichbares Licht $\stackrel{\wedge}{=} k = \frac{2\pi}{\lambda} \approx \frac{2\pi}{1\mu\mathrm{m}}$, Größe des Körpers $L \approx 1\mathrm{cm} \rightarrow k \approx 10^4 \frac{2\pi}{L}$, d.h. sehr feine Schritte.

2.Schritt:

$$U = \sum_{\vec{k},\sigma} < n_k > \hbar\omega_k = \sum_{\vec{k},\sigma} \left(< n_k > \hbar\omega_k \int_{-\infty}^{\infty} \delta(E - \hbar\omega_k) \mathrm{d}E \right)$$
$$= \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{\vec{k},\sigma} \left(< n_k > \hbar\omega_k \delta(E - \hbar\omega_k) \right) \mathrm{d}E$$

Aufgrund derδ-Funktion tragen nur die Werte von $\vec{k}$ in der Summe $\sum_{\vec{k}}$ bei mit $E = \hbar\omega_k$.

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{\vec{k},\sigma} \left(< n_{k(E)} > E\delta(E - \hbar\omega_k) \right) \mathrm{d}E$$
$$\text{mit } < n_{k(E)} > =: n(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E}{k_B T}\right) - 1}$$
$$= \int_{-\infty}^{\infty} \left(\sum_{\vec{k},\sigma} \delta(E - \hbar\omega_k) \right) n(E) E \mathrm{d}E$$
$$\Longrightarrow \qquad U = \int_{-\infty}^{\infty} D(E) n(E) E \mathrm{d}E$$

mit

$$D(E) = \sum_{\vec{k},\sigma} \delta(E - \hbar\omega_k) \quad \text{Zustandsdichte}$$

Zustandsdichte hängt ab von:

- Dispersionsrelation
- Dimension

Anschaulich: Zahl der Zustände im Energieintervall $\frac{[E,E+\mathrm{d}E]}{\mathrm{d}E}$
Mathematisch: mit $\hbar\omega_k = \hbar c_0 k$

$$\begin{aligned}
D(E) &= \sum_{\vec{k},\sigma} \delta(E-\hbar\omega_k) \qquad /1.\ \text{Schritt} \\
&= 3\cdot\frac{1}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3}\int \delta(E-\hbar\omega_k)\mathrm{d}^3k \qquad /\text{Kugelkoordinaten} \\
&= 3\cdot\frac{1}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty}\delta(E-\hbar c_0 k)k^2\sin\vartheta\mathrm{d}\vartheta\mathrm{d}\varphi\mathrm{d}k \\
&= 3\cdot\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3\cdot 4\pi\int_0^{\infty}\delta(E-\hbar c_0 k)k^2\mathrm{d}^k
\end{aligned}$$

Zur Erinnerung:

$$\delta(f(x)) = \sum_i \frac{1}{|f'(x_i)|}\delta(x-x_i)$$

x_i sind die Nullstellen von $f(x)$
Nullstelle bei $k=\frac{E}{\hbar c_0}$ ($k=|\vec{k}|\geq 0 \Rightarrow E\geq 0$ sonst keine Nullstelle)

$D(E) = \dfrac{12\pi L^3}{(hc_0)^3}\Theta(E)E^2$ Zustandsdichte der Photonen im 3-dimensionalen Vakuum

mit der Heaviside-Funktion

$$\Theta(E) := \begin{cases} 1 & E>0 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Damit folgt für die innere Energie U des Lichtfeldes:

$$\begin{aligned}
U &= \sum_{\vec{k},\sigma} < n_k > \hbar\omega_k \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} D(E)n(E)E\mathrm{d}E \\
&= \frac{12\pi L^3}{(hc_0)^3}\int_0^{\infty}\frac{E^3}{\exp\left(\frac{E}{k_BT}\right)-1}\mathrm{d}E
\end{aligned}$$

oder mit $E=hf$

$$U = \frac{12\pi L^3 h}{c_0^3}\int_0^{\infty}\frac{f^3}{\exp\left(\frac{hf}{k_BT}\right)-1}\mathrm{d}f$$

oder mit u aus der Optik-Vorlesung

$$\begin{aligned}
U &=: V\int_0^{\infty}u(f)\mathrm{d}f \\
u(f,T) &= \frac{12\pi h}{c_0^3}\frac{f^3}{\exp\left(\frac{hf}{k_BT}\right)-1} \qquad \text{Plancksches Strahlungsgesetz}
\end{aligned}$$