

Statistische Thermodynamik/Mechanik

Avogadro: 1 mol entspricht ungefähr 6×10^{23} Teilchen.

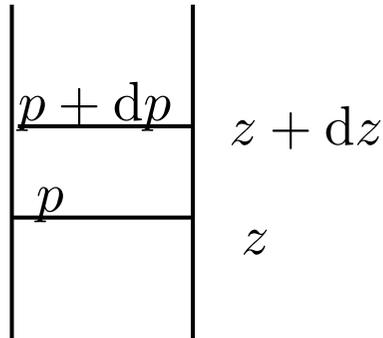
Jedes Teilchen i bewegt sich entsprechend den Gleichungen der klassischen Mechanik:

$$m_i \ddot{\vec{x}}_i = \sum_J \vec{F}_{Ji} + \vec{F}_i.$$

Dazu kommt eine Erhaltungsgleichung für die Energie und drei für den Impuls des Gesamtsystems, was angesichts der $3 \times 6 \times 10^{23}$ Gleichungen kaum hilfreich ist. Offensichtlich muss ein anderer Zugang zu einem solchen System gefunden werden!

—→ statistische Mechanik, statistische Thermodynamik

Ideales Gas im externen Feld



isothermes Gas
im externen Feld
(konservativ,
d.h. $F = -\frac{dU}{dz}$)

Druckdifferenz $dp = nFdz$ im Gleichgewicht.

$dp = -ndz\frac{dU}{dz} \propto dU$, wo U hier ein Potential ist.

ideales Gas: $pV = NkT$ also $p = nkT$, wo $n = \frac{N}{V}$.

Also $dp = nkdT + kTdn = kTdn$ weil isotherm.

Also $-ndU = kTdn$, bzw. $\frac{dn}{n} = -\frac{dU}{kT}$.

Integrieren: $\ln n = -\frac{U}{kT} + \text{const.}$, also

$n = n_0e^{-U/kT}$, die **Boltzmannverteilung**.

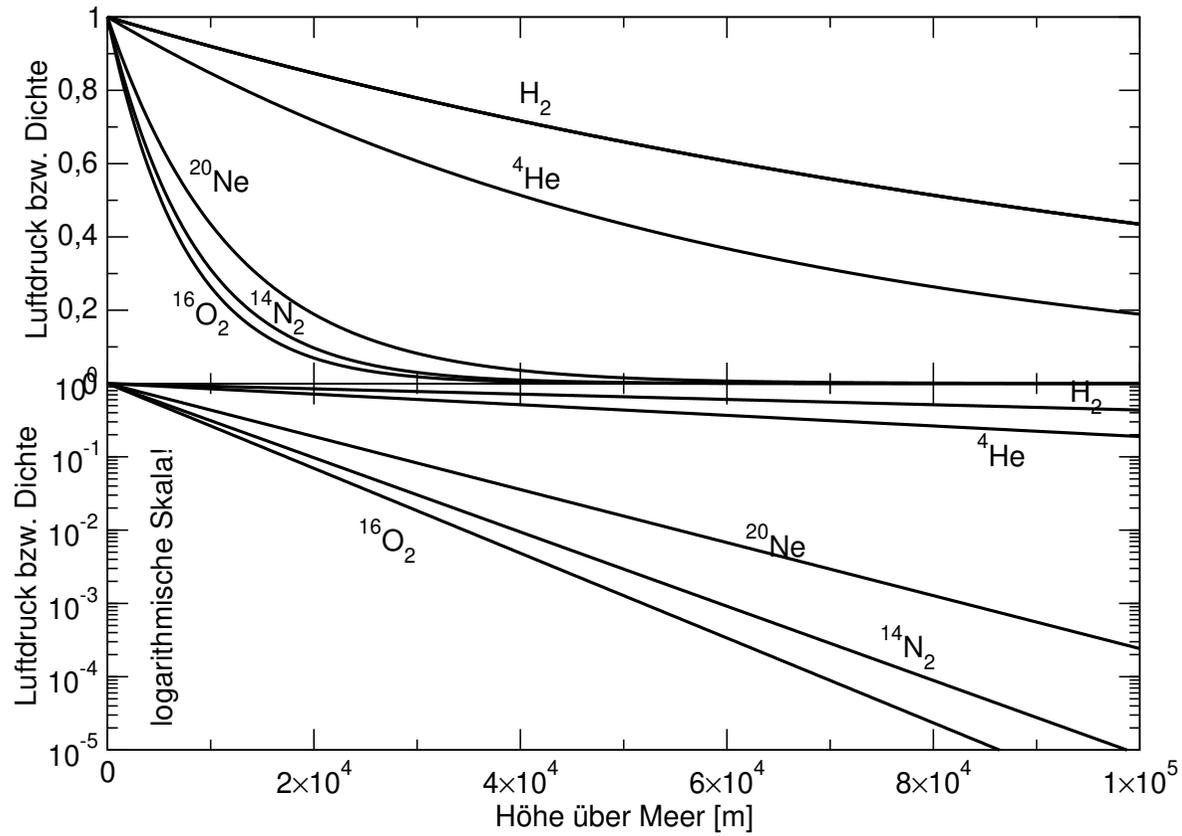
Mit $p = nkT$ haben wir auch $p = p_0e^{-U/kT}$.

Im Gravitationsfeld ist $U = mgz$ und damit

$p = p_0e^{-mgz/kT}$ bzw. $n = n_0e^{-mgz/kT}$,

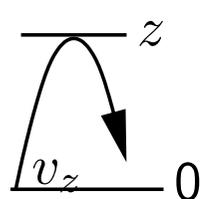
die sog. **barometrische Höhenformel**.

Barometrische Höhenformel



Die Maxwell-Boltzmann Verteilung

Welcher Bruchteil aller Teilchen hat Geschwindigkeiten im Bereich $v_z, v_z + dv_z$ im Gravitationsfeld der Erde? Antwort: $f(v_z)dv_z$. $f(v_z)$ heißt **Geschwindigkeitsverteilungsfunktion**. Die Anzahl Teilchen ergibt sich aus $n f(v_z)dv_z$.



$\frac{1}{2}mv_z^2 = mgz$ und die Anzahl Teilchen, die die maximale Höhe z erreichen, ist $dn_+ = n(z=0)f(v_z)dv_z$.

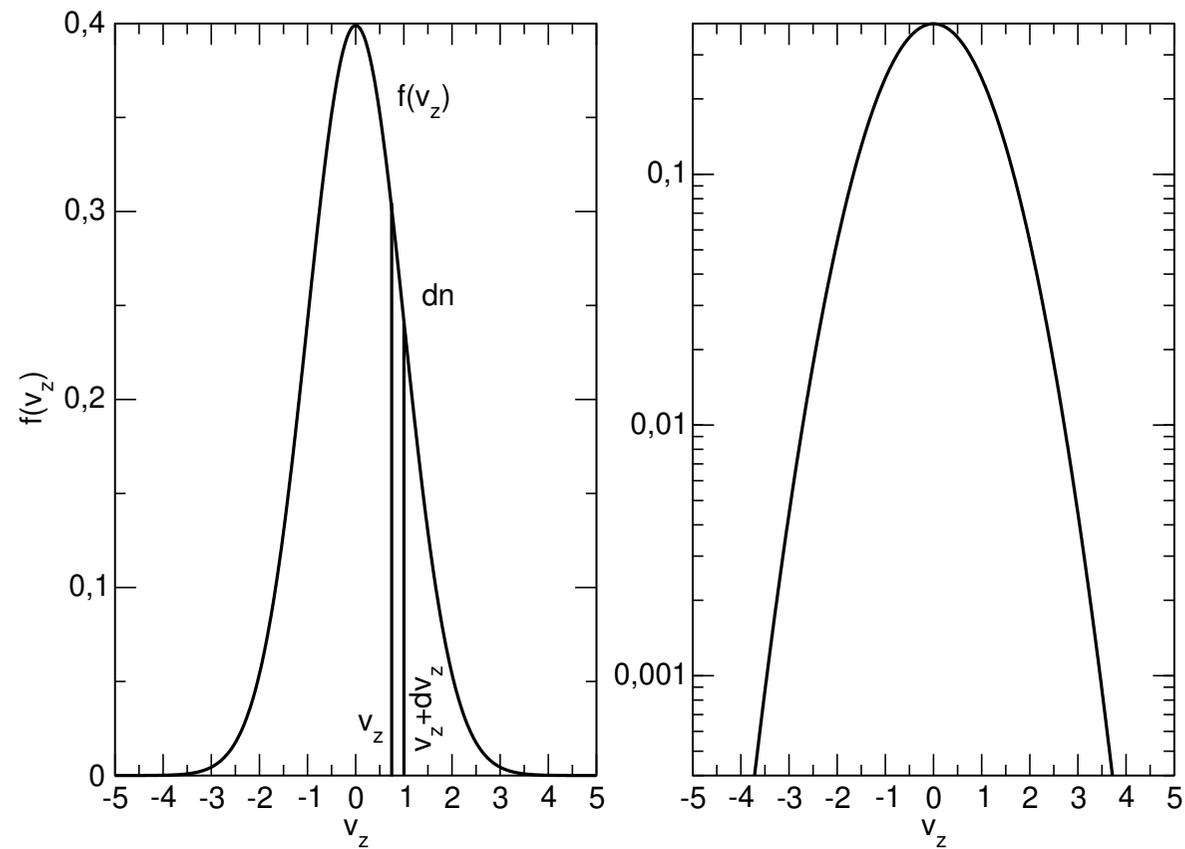
Starten wir in der Höhe z , so erreichen Teilchen mit $v_z = 0$

die Höhe $z = 0$ mit v_z , ihre Anzahl ist $dn_- = n(z)f(v_z=0)dv_z$.

Gleichgewichtsforderung $dn_+ = dn_-$, also $n(z)f(v_z=0) = n(0)f(v_z)$, wo $n(z)$ bekannt! $f(v_z) = f(v_z=0)\frac{n(z)}{n(z=0)} = f(v_z=0)e^{-mgz/kT}$, wo $f(v_z=0) = \text{const.}$ weil von z und v_z unabhängig. Damit

$$f(v_z) = Ce^{-mv_z^2/2kT}.$$

Die eindimensionale Maxwell-Boltzmann-Verteilung



Die dreidimensionale Maxwell-Boltzmann-Verteilung

Im dreidimensionalen Raum hat die Geschwindigkeit eines jeden Teilchens drei Komponenten $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$, dem Intervall dv_z entspricht nun ein Volumen im Geschwindigkeitsraum, $dV_v = dv_x dv_y dv_z$ und die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen eine Geschwindigkeit im Volumen $(v_x, v_x + dv_x)$, $(v_y, v_y + dv_y)$ und $(v_z, v_z + dv_z)$ aufweist ist gerade das Produkt der entsprechenden eindimensionalen Verteilungsfunktionen,

$$P(dV_v) = \frac{dn_x}{n} \frac{dn_y}{n} \frac{dn_z}{n} = \frac{1}{n^3} dn_x dn_y dn_z \propto e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2kT} dv_x dv_y dv_z$$

$$f(\vec{v}) = f(v_x, v_y, v_z) = C' e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2kT} = C' e^{-mv^2/2kT} = C' e^{-E_{\text{kin}}/kT}.$$

Die dreidimensionale Maxwell-Boltzmann-Verteilung II

Die Normierung C' erhält man aus der Überlegung, dass das Integral über alle Geschwindigkeiten gleich der totalen Anzahl Teilchen n sein muss,

$$\int \int \int d^3v C' e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2kT} = n.$$

Ist nicht die Richtung, sondern der Betrag $v = |\vec{v}|$ von Interesse, wie es in einem isotropen Gas der Fall ist, so ist also nur das Volumen einer Kugelschale $4\pi v^2 dv$, die alle Geschwindigkeiten zwischen v und $v + dv$ einschließt, von Interesse:

$$dn = C' e^{-mv^2/2kT} 4\pi v^2 dv,$$

und somit

$$f(v)dv = C''v^2e^{-mv^2/2kT}dv.$$

Diese Verteilung heißt **Maxwell-Boltzmann Geschwindigkeitsverteilung**. Sie ist weder um $v = 0$ symmetrisch, noch um ihr Maximum! Die Normierungskonstante C'' kann aus den Werten für bestimmte Integrale von Exponentialfunktionen bestimmt werden.

Wir zeigen, dass das Integral $I = \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2} = \sqrt{\pi}$.

$$\begin{aligned} I^2 &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dy dx e^{-(x^2+y^2)} = \int_0^{\infty} dr \int_0^{2\pi} d\phi r e^{-r^2} \text{ in Polarkoordinaten} \\ &= 2\pi \int_0^{\infty} dr r e^{-r^2} = \pi \int_0^{\infty} dt e^{-t} = \pi \text{ (weil ja } \frac{dt}{dr} = 2r, \text{ also } r dr = \frac{dt}{2}\text{)}. \end{aligned}$$

Mit der Transformation $v' = \sqrt{\alpha}v$ können wir C' nun berechnen:

$$\frac{1}{C'_z} = \int_0^\infty dv_z e^{-mv_z^2/2kT} = \sqrt{\frac{2\pi kT}{m}}$$

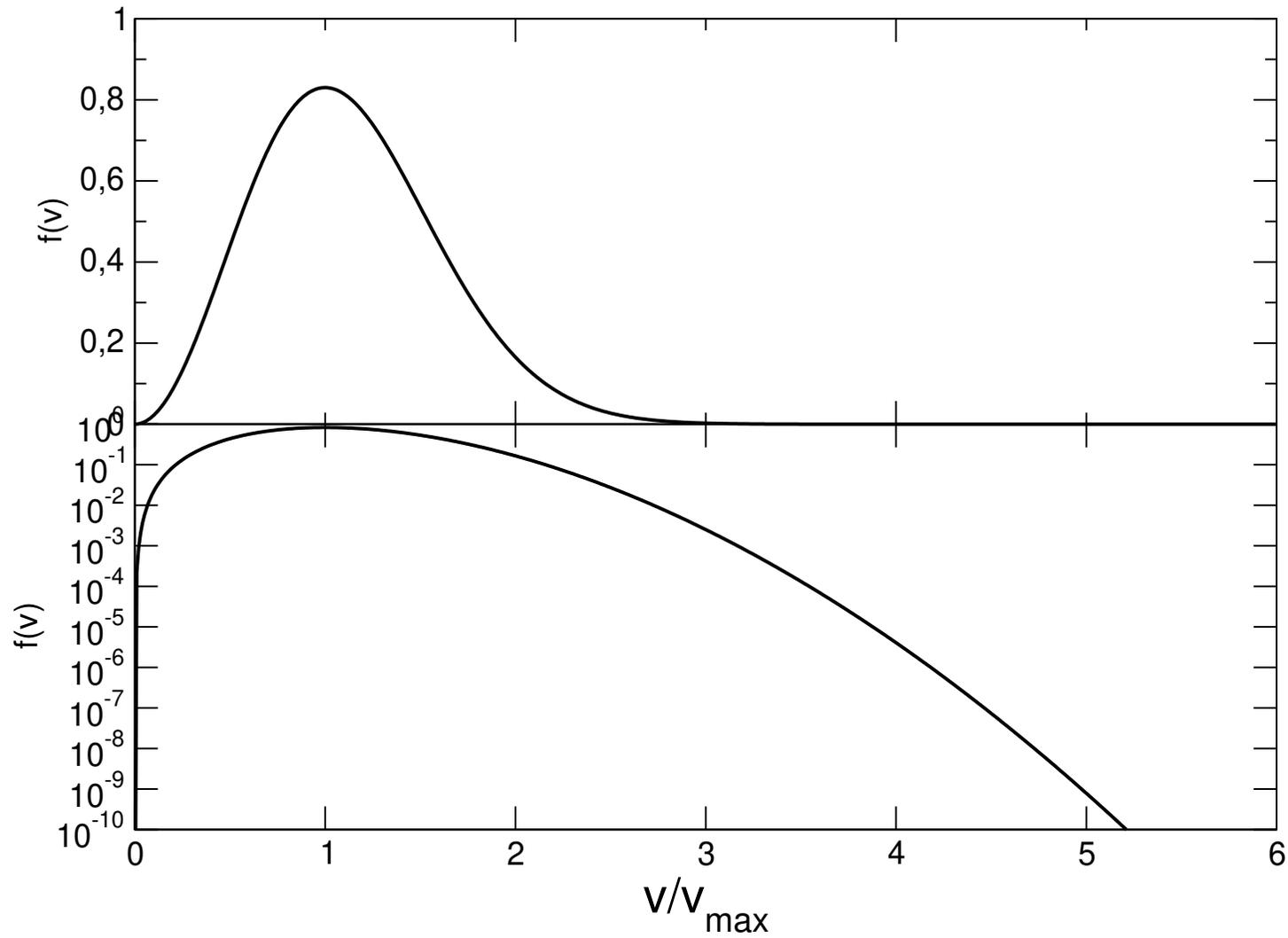
und mit $C' = C'_x C'_y C'_z$ ist

$$C' = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \quad \text{und} \quad C'' = 4\pi C'.$$

Ein weiterer nützlicher Trick, um solche Integrale zu berechnen, ist der folgende:

$$\int dv v^k e^{-\alpha v^2} = -\frac{d}{d\alpha} \int dv v^{k-2} e^{-\alpha v^2}.$$

Die Maxwell-Boltzmann-Verteilungsfunktion



Charakteristische Geschwindigkeiten v_{\max} , \bar{v} und \bar{v}^2

Die wahrscheinlichste Geschwindigkeit in der Verteilung erhalten wir, indem wir das Maximum von $f(v)$ suchen, also $\frac{df(v)}{dv} = 0$ nach v auflösen. Die Lösung ist

$$v_{\max} = \sqrt{\frac{2kT}{m}},$$

die anderen charakteristischen Geschwindigkeiten erhalten wir durch sog. Momentbildung. Der Erwartungswert einer bestimmten Größe q ist gegeben durch

$$q(\bar{v}) \doteq \frac{\int_0^{\infty} dv q(v) f(v)}{\int_0^{\infty} dv f(v)}.$$

Die mittlere Geschwindigkeit ist also

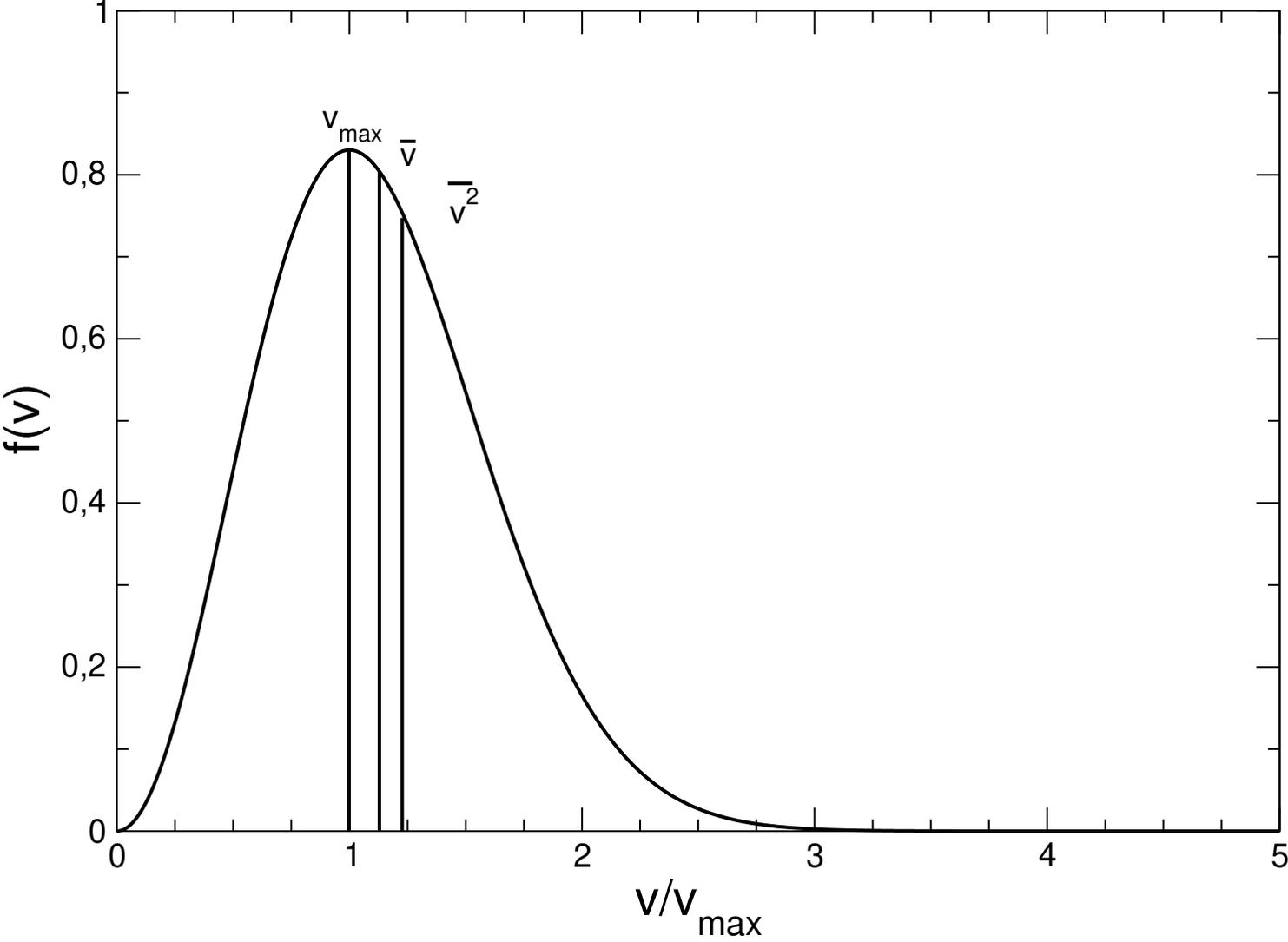
$$\bar{v} = \frac{\int_0^{\infty} dv v f(v)}{\int_0^{\infty} dv f(v)} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}},$$

und die mittlere kinetische Energie

$$E_{\text{kin}}^- = \frac{m \int_0^{\infty} dv v^2 f(v)}{2 \int_0^{\infty} dv f(v)} = \frac{3kT}{2},$$

was die mittlere Geschwindigkeit im Quadrat definiert $\bar{v}^2 = \frac{3kT}{m}$.

Die charakteristischen Geschwindigkeiten



Charakteristische Geschwindigkeiten bei 0°C

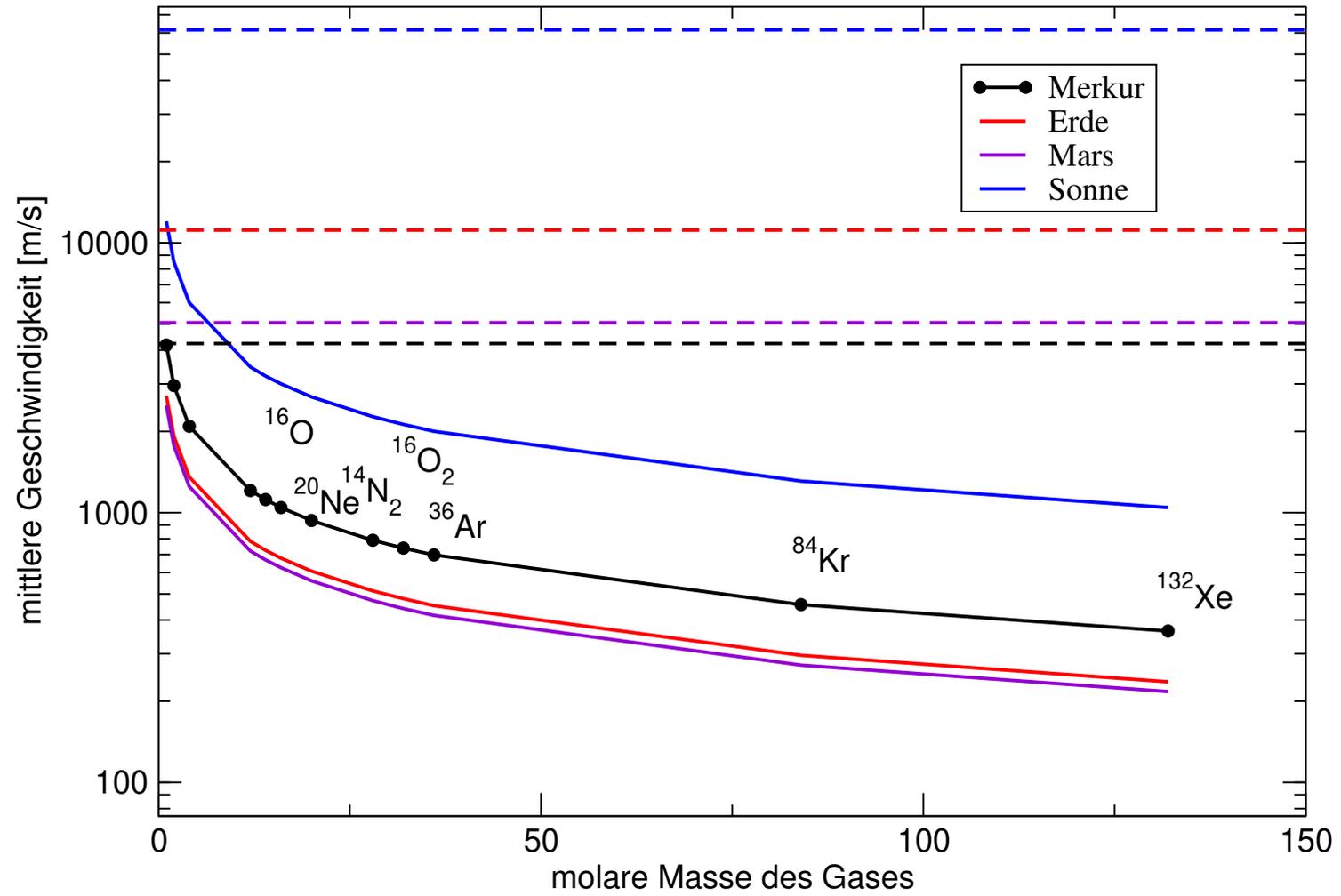
Gas	v_{\max} m/s	\bar{v} m/s	$\sqrt{\bar{v}^2}$ m/s
He	1065	1202	1304
Ne	472	533	579
Ar	338	381	414
Xe	186	210	228
H ₂	1501	1694	1839
N ₂	402	453	492
O ₂	377	425	461
CO ₂	320	361	392

Bedeutung für die Erde, Mars, und andere Himmelskörper

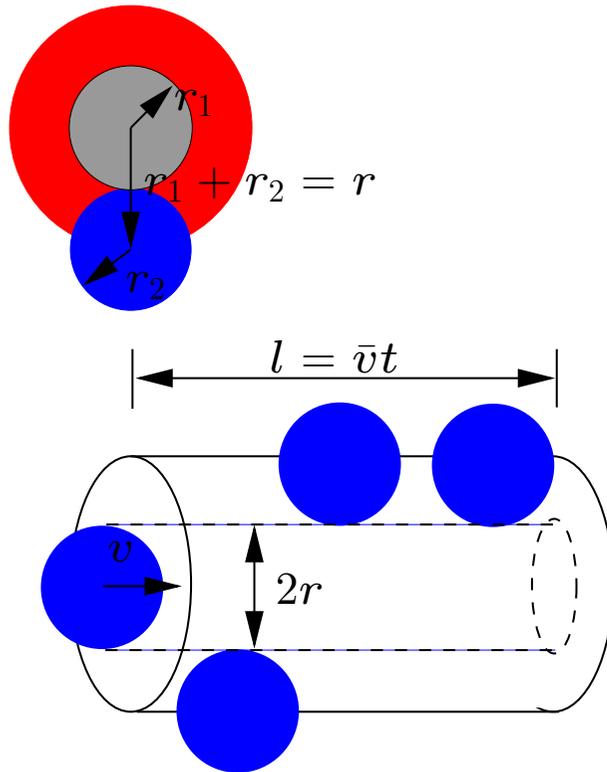
Damit ein Molekül das Schwerefeld eines Himmelskörpers nicht verlässt, muss seine Geschwindigkeit kleiner als die Fluchtgeschwindigkeit sein. Damit auch kein Molekül aus dem “Schwanz” der Verteilung den Planeten verlässt, dividieren wir diese noch durch 10.

$$\frac{3kT[\text{K}]}{m} \approx 25'000 \frac{T}{m[\text{amu}]} \leq \frac{2GM}{100R}$$

Wir können dies z. B. für die Erde nach der minimalen Masse m auflösen, die ein Molekül haben muss, damit es die Erde nicht verlässt. Mit $T \approx 295$ K erhalten wir $m \approx 10^{-26}$ kg, also das Sechsfache der Protonenmasse. Damit hat die Erde ihr “natürliches” Helium verloren!



Mittlere Zeit zwischen Stößen



Ein Teilchen fliege mit einer Geschwindigkeit \bar{v} durch ein Gas der Dichte n mit Teilchenradien r . Dann ist der sog. Wirkungsquerschnitt für die Teilchen im Gas gerade $\sigma = 4\pi r^2$. In einer Zeit T erleide das Teilchen N Stöße. Die Anzahl Stöße ist proportional zu T , also $N = T/\tau$, wo τ die Stoßrate ist. Damit betrachte die Wahrscheinlichkeit in einem Zeitintervall dt zu stoßen gerade dt/τ .

Sei $\bar{N}(t)$ die Anzahl Teilchen, welche nach einer Zeit t keinen Stoß erlitten haben. $\bar{N}(t+dt) = \bar{N}(t) - \bar{N}(t)\frac{dt}{\tau}$, also

$$\frac{d\bar{N}(t)}{dt} = -\frac{\bar{N}(t)}{\tau}, \quad \implies \bar{N}(t) = \bar{N}_0 e^{-t/\tau}$$

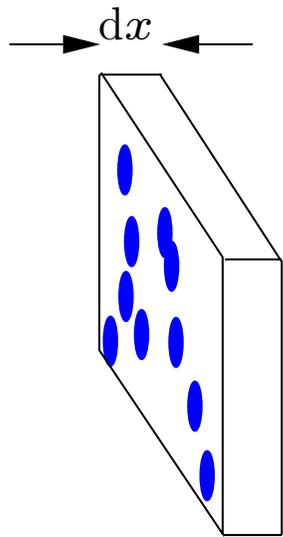
Damit lautet die Wahrscheinlichkeit, keinen Stoß zu erfahren

$$\implies \bar{P}(t) = \frac{\bar{N}(t)}{\bar{N}_0} = e^{-t/\tau}.$$

Die durchschnittliche Zeit zwischen Stößen ist dann

$$\bar{t} = \frac{\int_0^\infty dt \bar{P}(t) t}{\int_0^\infty dt \bar{P}(t)} = \frac{\int_0^\infty dt t e^{-t/\tau}}{\int_0^\infty dt e^{-t/\tau}} = \frac{\tau^2}{\tau} = \tau.$$

Mittlere freie Weglänge



Im Volumenelement $V = Adx$ befinden sich nV Teilchen, der vom sich relativ dazu bewegenden Teilchen aus gesehen, ist der bedeckte Anteil der Fläche A gerade

$$\frac{nV\sigma}{A} = \frac{nAdx\sigma}{A} = ndx\sigma.$$

Die mittlere freie Weglänge kann aus den Überlegungen von vorhin ebenfalls ermittelt werden. Die Wahrscheinlichkeit, in einem Intervall dx keine Kollision zu haben, ist

$$W(dx) = 1 - n\sigma dx.$$

Außerdem haben wir natürlich auch

$$W(x + dx) = W(x) - W(x) \frac{dx}{\lambda},$$

was, wie vorher, die Lösung

$$W(x) = e^{-n\sigma x}$$

hat. Die Abkürzung $\lambda = 1/n\sigma$ heißt **mittlere freie Weglänge**.

Mittlere Zeit zwischen Stößen II

Damit können wir nun die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen berechnen, denn λ muss ja gleich der mittleren Geschwindigkeit mal der mittleren Zeit zwischen zwei Stößen sein,

$$\lambda = \bar{v}\tau.$$

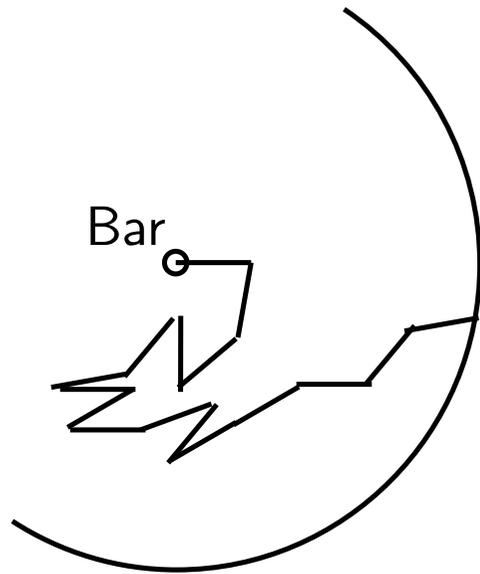
Also

$$\tau = \frac{\lambda}{\bar{v}} = \frac{1}{n\sigma\bar{v}} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}r^2n} \sqrt{\frac{m}{2kT}}.$$

Berücksichtigen wir noch, dass sich im Gas alle Moleküle bewegen, so ist die Relativgeschwindigkeit nicht \bar{v} , sondern $\sqrt{2}\bar{v}$, und damit haben wir die endgültigen Versionen:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} 4\pi r^2 n} \quad \text{und} \quad \tau = \frac{1}{16\sqrt{\pi} r^2 n} \sqrt{\frac{m}{2kT}}.$$

Random Walk - der betrunkene Matrose



Ein betrunkenener Matrose wird aus der Bar geworfen und versucht zur nächsten zu gelangen. Er kann seine Schritte nur noch in eine zufällige Richtung lenken. Wie weit ist er nach 16 Schritten von der ursprünglichen Bar entfernt?

Nach N Schritten ist er am Ort $\vec{r}_N = \vec{r}_{N-1} + \vec{l}$. Um abzuschätzen, wie weit er gekommen ist, bestimmen wir r^2 .

$$\vec{r}_N \cdot \vec{r}_N = \vec{r}_{N-1} \cdot \vec{r}_{N-1} + 2\vec{r}_{N-1} \cdot \vec{l} + \vec{l} \cdot \vec{l}.$$

Weil die Schritte immer in eine zufällige Richtung zeigen, verschwindet im Mittel (über viele Matrosen und viele Schritte) der Kreuzterm, $\vec{r}_{N-1} \cdot \vec{l}$, also gilt $\vec{r}_N^2 = \vec{r}_{N-1}^2 + l^2$.

Bewegt sich der Matrose mit konstanter Geschwindigkeit ($|v|$, beliebige Richtung),

so ist N proportional zur Zeit t , $N = \alpha t$. Durch Induktion folgt somit

$$\vec{r}_N^2 = Nl^2 = \alpha t l^2, \quad \text{womit offensichtlich} \quad |\vec{r}_N| \propto \sqrt{t}.$$

Nach 16 Schritten ist der Matrose im Mittel (z. B. über viele Barbesuche) erst 4 Schritte von der ersten Bar entfernt!

Transportprozesse: Bsp. Diffusion, Wärmeleitung

Dieser Prozess des random walk ist in der Brownschen Bewegung sichtbar. In anderen sog. Transportprozessen ist dies nicht so klar sichtbar, dennoch spielt genau dieser Prozess eine wichtige Rolle, wie wir später sehen werden.

Betrachten wir einen Behälter mit zwei verschiedenen Gasen, die durch eine Wand getrennt seien, aber denselben Druck und dieselbe Temperatur aufweisen sollen. Nun wird die Wand sorgfältig entfernt, so dass keine Turbulenz entsteht. Die Gase vermischen sich. Jedes Molekül eines Gases bewegt sich zwischen zwei Stößen geradlinig, bei jedem Stoß wird die neue Richtung völlig unabhängig von der vorherigen sein. Ja, wir können sogar über mehrere Millionen Stöße mitteln, dann ist diese Annahme sicher gerechtfertigt.

Diffusion

Denken wir uns nun an einer Stelle im Gefäß eine imaginäre Ebene der Fläche S , an der wir alle Teilchen zählen, die sich innerhalb einer Zeit Δt von links nach rechts und umgekehrt bewegen. Von links nach rechts bewegen sich $n_- Sv\Delta t$, von rechts nach links $n_+ Sv\Delta t$, wo n_- und n_+ die Teilchenzahldichte “gerade” links und rechts von der Ebene seien. Der Nettofluss durch S in x -Richtung ist also

$$J_x = \frac{n_- Sv\Delta t - n_+ Sv\Delta t}{S \Delta t} = (n_- - n_+) v.$$

Weil die Orte, an denen n_- und n_+ bestimmt werden, sehr nahe aneinander liegen (z. B. eine mittlere freie Weglänge λ voneinander entfernt um S), schreiben wir

$$(n_- - n_+) \approx -\frac{dn}{dx} \Delta x = -\frac{dn}{dx} \lambda.$$

Damit

$$J_x = -\lambda v \frac{dn}{dx}.$$

Berücksichtigen wir noch, dass ja nicht alle Teilchen von links nach rechts oder umgekehrt fliegen, sondern wild durcheinander, so findet man (nach etwas längerer Rechnung) das sog. **Ficksche Gesetz**

$$J_x = -\frac{1}{3}\lambda v \frac{dn}{dx} = -D \frac{dn}{dx}.$$

$D = \lambda v/3$ heißt **Diffusionskonstante** und hat die Einheit m^2s^{-1} . In Vektorschreibweise haben wir

$$\vec{J} = -D\vec{\nabla}n,$$

wo $\vec{\nabla}$ der Vektorgradient ist (siehe EMMP I) und D unter Umständen ein Tensor ist (wenn das Gas nicht isotrop ist, d.h. wenn z.B. λ aufgrund eines Druckgradienten oder eines Magnetfeldes nicht in jede Richtung gleich groß ist).

Die Diffusionsgleichung

Wie schnell ändert sich nun die Teilchenzahldichte der verschiedenen Gase an einem Ort x ? Betrachten wir wieder den eindimensionalen Fluss J_x . Die Veränderung der Anzahl Teilchen im infinitesimalen Volumen Sdx beträgt $Sdx \frac{\partial n}{\partial t}$. Diese Änderung muss durch eine Änderung des Flusses hervorgerufen werden, die sich durch das Gefäß fortpflanzt, und beträgt $S (J_x(x) - J_x(x + dx))$, also

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial J_x}{\partial x}.$$

Wir setzen nun $J_x = -D\partial n/\partial x$ ein

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(-D \frac{\partial n}{\partial x} \right).$$

Ist D eine vom Ort unabhängige Größe (z. B. in einem isotropen Gas), so

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2},$$

die eindimensionale **Diffusionsgleichung**. Die dreidimensionale Diffusionsgleichung könnte nun einfach hingeschrieben werden. Wir wollen es aber komplizierter haben, um Erlerntes zu festigen.

Die Anzahl Teilchen pro Volumenelement V ist

$$N = \int_V dV n.$$

Einige Teilchen dringen ins Volumen ein, andere verlassen es, die Änderung der

Anzahl Teilchen im Volumen ist

$$\frac{dN}{dt} = - \oint_S d\vec{S} \cdot \vec{J},$$

wo $d\vec{S}$ das Flächenelement auf der Oberfläche S des Volumens V sei und nach außen zeige. Also

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V dV n = - \oint_S d\vec{S} \cdot \vec{J}.$$

Nun verwenden wir den Satz von Gauß (EMMP II) und wandeln das Oberflächenintegral in ein Volumenintegral um

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V dV n = - \int_V dV \vec{\nabla} \cdot \vec{J}.$$

Alles auf die linke Seite

$$\int_V dV \left(\frac{\partial n}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J} \right) = 0,$$

was für ein beliebiges Volumen gelten muss. Also muss der Ausdruck in Klammern, der Integrand, verschwinden, folglich

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J} = 0.$$

Wir setzen nun wieder den Ausdruck für den Strom \vec{J} ein,

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \left(-D\vec{\nabla}n \right),$$

und wenn D vom Ort unabhängig ist, gilt sogar

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\Delta n,$$

wo $\Delta = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$ der Laplace-Operator ist. Diese **dreidimensionale Diffusionsgleichung** ist eine DGL erster Ordnung in der Zeit, was bedeutet, dass sie unter Zeitumkehr nicht dasselbe Resultat liefert - Diffusion ist ein irreversibler Prozess.

Wärmeleitung

Betrachten wir statt Stoffmengen Wärmemengen E , so lässt sich auch für diese eine Diffusionsgleichung aufstellen. Die transportierte Wärmemenge E können wir auf die damit verbundenen Moleküle verteilen, dann erhält jedes Molekül eine Menge $\bar{E} = C_p T / N_A$, wo N_A die Avogadro-Zahl ist.

Der Wärmefluss von links nach rechts einer gedachten Fläche S ist dann $q_x = (T_- - T_+) n v C_p / N_A$. Wir verfahren wie bei der Diffusionsgleichung, $T_- - T_+ \approx -\lambda dT/dx$ und erhalten so den Wärmefluss

$$q_x = -\kappa \frac{dT}{dx} \quad \text{wo} \quad \kappa = \frac{1}{3} \frac{n v C_p}{N_A} \quad \text{die Wärmeleitfähigkeit ist.}$$

Interessanterweise leiten Metalle Wärme besser als z. B. Flüssigkeiten. Dies wegen

der sehr hohen Mobilität der Elektronen im Metall. In drei Dimensionen erhalten wir wieder

$$\vec{q} = -\kappa \vec{\nabla} T.$$

Nun wollen wir untersuchen, wie sich die Wärme in einem Stab mit Querschnitt S ausbreitet und machen die vereinfachende Annahme, dass $C_p = \text{konst.}$ für alle T . Der Energieinhalt eines kleinen Stückes Stab mit Masse dm ist dann $dU = c_p T dm = c_p T S \rho dx$, wo ρ die (Massen)dichte ist. Die innere Energie ändert sich also mit der Zeit gemäß

$$\frac{\partial U}{\partial t} = c_p \rho S dx \frac{\partial T}{\partial t} = S (q(x) - q(x + dx)),$$

bzw.

$$c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\partial q}{\partial x}.$$

Setzen wir nun wieder q ein,

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{c_p \rho} \frac{\partial}{\partial x} \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial x} \right).$$

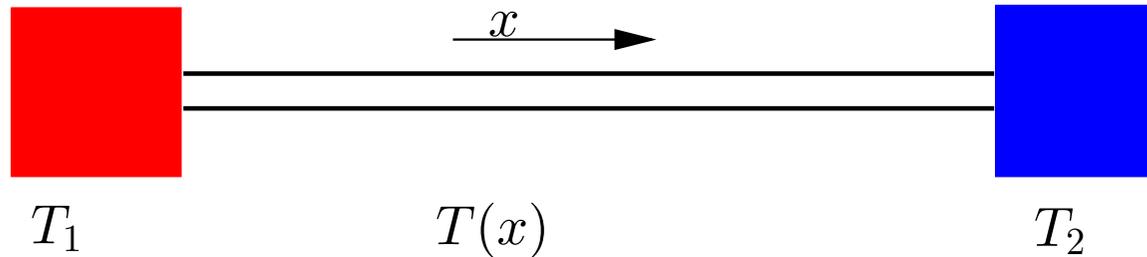
Nehmen wir an, die Wärmeleitfähigkeit sei konstant, so können wir κ vor die partielle Ableitung ziehen. Wir definieren noch die Temperaturleitfähigkeit χ

$$\chi \doteq \frac{\kappa}{c_p \rho} = \frac{1 n v C_p \lambda}{3 N_A c_p \rho} = \frac{1 n v M \lambda}{3 N_A \rho},$$

wo M die Molmasse ist. Die **Wärmeleitungsgleichung** lautet also in einer und in drei Dimensionen

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \chi \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\partial T}{\partial t} = \chi \Delta T.$$

Wärmeleitung: stationärer Fall



Im stationären Fall ist $\frac{\partial T}{\partial t} = 0$ und damit lautet die Wärmeleitungsgleichung

$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0$. Diese kann mühelos integriert werden,

$T(x) = A + Bx$ und die Integrationskonstanten A und B aus den Randbedingungen ($T(x = 0) = T_1$ und $T(x = L) = T_2$) bestimmt werden.

Damit

$$T(x) = T_1 - \frac{T_1 - T_2}{L}x.$$

Wärmeleitung bei dichten Gasen

Betrachten wir ein stark verdichtetes Gas, so tritt ein interessantes Phänomen auf. In diesem Fall ist die mittlere freie Weglänge λ wesentlich kleiner als die Ausmessung des Systems, Wärme wird also nur durch Stöße unter Molekülen ausgetauscht. Der Wärmetransport ist dann wieder proportional zum Temperaturgradienten:

$$\frac{dW}{dt} = \Lambda \frac{dT}{dx}, \quad \text{wo} \quad \Lambda = \frac{1}{12} f \cdot n \cdot k \cdot \bar{v} \lambda = \frac{fk\bar{v}}{24\sqrt{2}\pi r^2}$$

die Wärmeleitfähigkeit ist. λ ist hängt nur ab von Größen, die eine einzelnes Molekül beschreiben. λ ist also unabhängig von der Dichte oder dem Druck des Gases! Also darf die Wärmeleitfähigkeit nicht von Dichte und Druck abhängen!

Ausbreitung

Wie schnell breitet sich die Wärme nun aus, wie schnell diffundiert ein Gas im andern? Das hat sicher mit Materialeigenschaften zu tun, wie auch mit der Größe des Systems, nicht aber mit der Konzentration oder Temperatur. Die Umverteilung von Teilchen passiert nicht schneller, nur weil es mehr von einer Sorte hat. Die Materialeigenschaften sind in der Diffusionskonstante D verpackt, die Größe des Systems sei L . Aus der Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \Delta n$$

sehen wir, dass D die Einheiten Länge im Quadrat durch Zeit hat (m^2s^{-1}). Es gibt nur eine Möglichkeit, aus D und L eine Größe der Einheit Zeit zusammenzustellen, nämlich

$$\tau \approx \frac{L^2}{D} \text{ bzw. für die Wärmeleitung } \tau \approx \frac{L^2}{\chi}.$$

Umgekehrt muss auch für die Distanz, die zurückgelegt wird, gelten

$$L \approx \sqrt{Dt} \text{ bzw. für die Wärmeleitung } L \approx \sqrt{\chi t},$$

wie wir dies im random walk beobachtet hatten.

Weihnachten beim Regenwurm

Wann spürt der Regenwurm die Weihnachtszeit? Oder, etwas physikalischer ausgedrückt, wie verläuft der saisonal bedingte Temperaturverlauf in einer bestimmten Tiefe unter der Erde? Als Randbedingung wollen wir die Temperatur an der Erdoberfläche ansetzen als $T(x = 0, t) = T_0 + \Delta T_0 \cos(\omega t)$. Weil T_0 konstant ist, können wir die Temperatur umschreiben $\Delta T(x, t) = T(x, t) - T_0$ und die Rechnung nur für $\Delta T(x, t)$ durchführen. Wir machen einen komplexen Ansatz ϕ für die Lösung, die $\Delta T(x, t)$ soll dann der Realteil von ϕ sein, $\Re\phi$. Dabei separieren wir ϕ in einen rein zeitabhängigen und einen rein ortsabhängigen Teil,

$$\phi = f(x)e^{i\omega t}.$$

Einsetzen in die eindimensionale Wärmeleitungsgleichung liefert

$$\frac{d^2 f}{dx^2} - \frac{i\omega}{\chi} f = 0.$$

Diese gewöhnliche Differentialgleichung zweiter Ordnung ist leicht gelöst. Wir setzen an

$$\begin{aligned} f(x) &= Ae^{\sqrt{\frac{i\omega}{\chi}}x} + Be^{-\sqrt{\frac{i\omega}{\chi}}x} \\ &= Ae^{\sqrt{\frac{\omega}{2\chi}}(1+i)x} + Be^{-\sqrt{\frac{\omega}{2\chi}}(1+i)x}. \end{aligned}$$

Weil die Temperaturunterschiede mit zunehmender Tiefe im Boden immer kleiner werden, muss $\lim_{x \rightarrow \infty} f(x) \rightarrow 0$ gelten, und folglich $A = 0$. Also haben wir die

Lösung

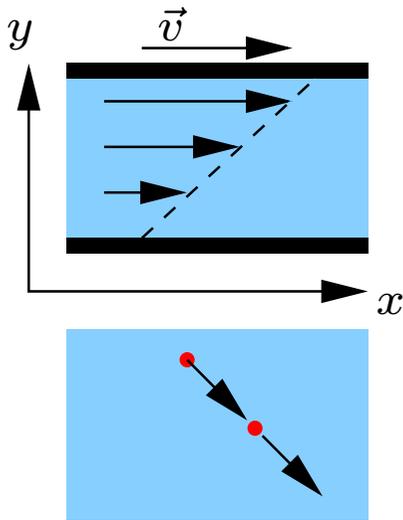
$$\phi(x, t) = B e^{-\sqrt{\frac{\omega}{2\chi}}x} e^{i\left(\omega t - \sqrt{\frac{\omega}{2\chi}}x\right)}$$

und der Realteil

$$\Delta T(x, t) = \Re\phi(x, t) = \Delta T_0 e^{-\sqrt{\frac{\omega}{2\chi}}x} \cos\left(\omega t - \sqrt{\frac{\omega}{2\chi}}x\right).$$

Die saisonale (und auch die tägliche) Temperaturschwankung pflanzt sich also wie eine gedämpfte Welle in den Boden fort. Die Amplitude ist in einer Tiefe $\sqrt{2\chi/\omega}$ auf $1/e$ gedämpft, die Geschwindigkeit der Welle (siehe später) ist $\sqrt{2\chi\omega}$. Die Wärmediffusionskonstante für Boden variiert enorm (z. B. aufgrund des Wassergehalts). Wir verwenden einen typischen Wert von $\chi \approx 0.012$ m²/Tag. Für diesen Wert von χ ergibt sich in einer Tiefe von 3.7 Metern eine Phasenverschiebung um ein halbes Jahr. Der Regenwurm hat's um Weihnachten am wärmsten!

Impulstransport, Scherströmung, bzw. Viskosität



Wir betrachten wieder eine Scherströmung einer Flüssigkeit bei der die obere Platte mit $\vec{v} = v_x$ nach rechts bewegt und die untere festgehalten wird. Die Moleküle der Flüssigkeit bewegen sich mit einer mittleren thermischen Geschwindigkeit \bar{v} isotrop in alle Richtungen, dieser Bewegung ist das Geschwindigkeitsfeld des Strömungsprofils überlagert. Ein sich von oben nach unten bewegendes Teilchen wird bei einem Stoß mit einem Teilchen, welches sich unter ihm befindet, diesem einen Impuls in x -Richtung übertragen. Dies ist der tiefere Grund für das Ausbilden des Strömungsprofils.

Der dabei entstehende Impulsfluss ist proportional zum Geschwindigkeitsgradienten:

$$j_p = \eta \frac{dv}{dy}, \quad \text{wo} \quad \eta = \frac{1}{3} n \cdot m \cdot \bar{v} \cdot \lambda$$

die Viskosität ist. Wir stellen also fest, dass auch diese Situation durch eine Art Ficksches Gesetz beschrieben wird. Die Viskosität

$$\eta = \frac{1}{3}n \cdot m \cdot \bar{v} \cdot \lambda = \frac{m_0 \bar{v}}{12\sqrt{2}\pi r^2}$$

hängt wie die Wärmeleitfähigkeit bei dichten Gasen nur von molekülspezifischen Größen ab, nicht aber von Dichte und Druck des Gases!

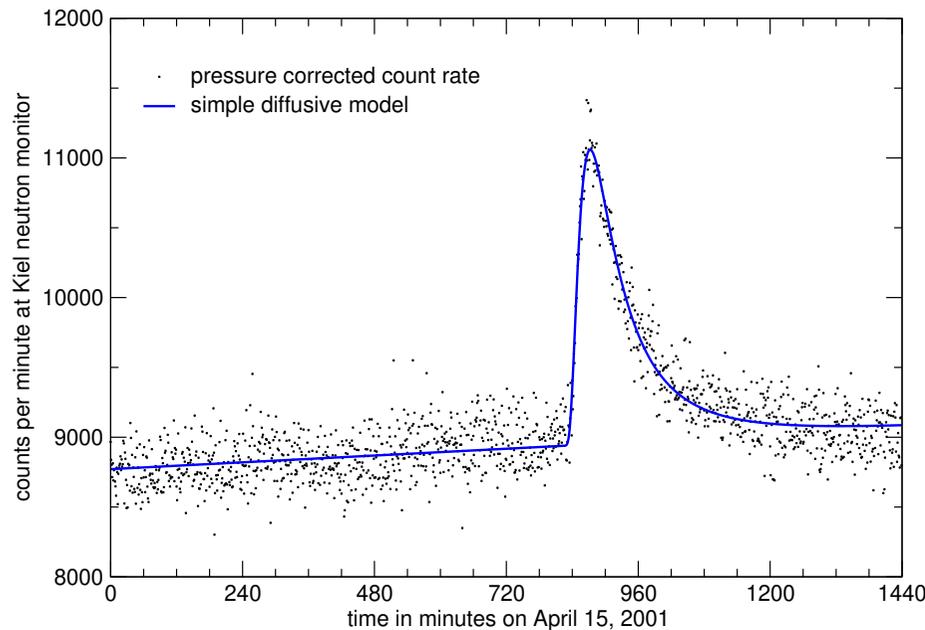
Vergleich Transportprozesse

Wir haben gesehen, dass die Diffusionsgleichung verschiedene Transportprozesse beschreibt. Sie sind in der Tabelle unten zusammengefasst.

Effekt	transportierte Größe	Gradient	Koeffizient	Gesetz
Diffusion	Teilchenzahl	$\frac{dn}{dx}$	Diffusionskoeffizient D	$J_n = -D\nabla n$
Viskosität	transversaler Impuls	$\frac{dv_x}{dz}$	Viskosität η	$J_{p_x} = -\eta \frac{dv_x}{dz}$
Wärmeleitung	Energie	$\frac{dT}{dx}$	Wärmeleitfähigkeit χ	$J_u = -\chi \nabla T$
elektrische Leitfähigkeit	Ladung	$E = \frac{d\phi}{dx}$	Leitfähigkeit σ	$J_q = \sigma E = \sigma \nabla \phi$

Sogar die elektrische Leitfähigkeit kann als Diffusionsprozess verstanden werden.

Allgemeine Lösung der Diffusionsgleichung

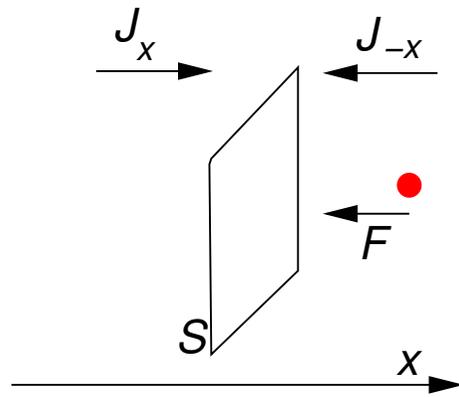


Die allgemeine Lösung der eindimensionalen zeitabhängigen Diffusionsgleichung

$$n(x, t) = \frac{n}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$$

beschreibt sehr viel, u. a. die Ausbreitung von hochenergetischen Teilchen von der Sonne zur Erde nach einem solaren Ereignis, wie das Beispiel links zeigt. Die Daten stammen übrigens vom Kieler Neutronenmonitor.

Bestimmung der Avogadro-Zahl N_A



Eine Kraft F wirke auf ein Molekül. Die Kraft auf ein spezifisches Volumen m/ρ ist $F\rho N_A/m$ und führt zum Druckgradienten $\partial p/\partial x = \frac{RT}{m} \frac{\partial \rho}{\partial x}$. Auf ein suspendiertes Molekül wirkt nach Stokes die Kraft $6\pi\eta r v$. Also strömt ein Fluss von

$$J_{-x} = \frac{F\rho N_A}{m} \frac{1}{6\pi\eta r}$$

nach links durch S . Der entstehende Gradient führt zu einem Fluss $J_x = DN_A/m \frac{\partial \rho}{\partial x}$ nach rechts. Im Gleichgewicht gilt $|J_{-x}| = |J_x|$. $\frac{\partial \rho}{\partial x}$ ist nach den Überlegungen am Anfang gleich $F\rho N_A/m$, somit

$$\frac{F\rho}{6\pi\eta r} = D \frac{N_A}{m} \frac{\partial \rho}{\partial x}$$

$$= D \frac{N_A}{m} F \rho N_A / m$$

$$D = \frac{RT}{N_A} \frac{1}{6\pi\eta r}.$$

Nun können wir aber die Diffusion messen:

$$\bar{x}^2(t) = \frac{1}{n} \int dx x^2 n(x, t) = 2Dt = \frac{RT}{N_A} \frac{t}{3\pi\eta r}.$$

Dabei sind R , T , \bar{x}^2 , η und r bekannt, weil messbar, und folglich kann aus dieser Messung die Avogadro-Zahl bestimmt werden. Dies ist der Inhalt von Einsteins Doktorarbeit.