

Inhaltsverzeichnis

5	Wärme, Temperatur und Entropie	5.2
5.1	Einführende Betrachtungen und Begriffe	5.2
5.1.1	Irreversible Prozesse	5.4
5.1.2	Brown'sche Bewegung und Statistik des Vielteilchensystems	5.5
5.1.3	Temperatur	5.6
5.1.4	Stoffmenge	5.8
5.2	Temperatur und das ideale Gas	5.8
5.2.1	Ideale Gase	5.8
5.2.2	Mikroskopische Betrachtung: Der Druck	5.9
5.2.3	Mikroskopische Betrachtung: Kinetische Energie	5.10
5.2.4	Das Äquipartitionstheorem	5.12
5.3	Transport über Zufallsprozesse	5.13
5.3.1	Random walk und die Gaussverteilung	5.13
5.3.2	Diffusionskonstante und Einsteinbeziehung	5.16
5.3.3	Allgemeine Transportphänomene	5.18
5.3.4	Wärmeleitung	5.19
5.3.5	Die Boltzmann-Verteilung	5.20
5.3.6	Die Maxwell-Boltzmann Geschwindigkeitsverteilung	5.22
5.4	Entropie und die Hauptsätze der Thermodynamik	5.25
5.4.1	Arbeit, innere Energie und Wärme	5.25
5.4.2	Der Begriff der Entropie	5.27
5.4.3	Mikroskopische Betrachtung: Entropie und Wahrscheinlichkeit	5.28
5.5	Ergänzende Anwendungen:	5.31
5.5.1	Phasenübergänge	5.31
5.5.2	Spezifische Wärmen	5.33
5.5.3	Beispiel für einen irreversiblen Prozess: Temperatúrausgleich	5.35
5.5.4	Umwandlungswärmen	5.36
5.5.5	Reale Gase: van der Waals-Gleichung	5.39
5.6	Nichtgleichgewichts-Prozesse	5.41
5.6.1	Konvektion	5.42
5.6.2	Entmischung durch Stösse	5.44

5 Wärme, Temperatur und Entropie

5.1 Einführende Betrachtungen und Begriffe

Wir haben im letzten Kapitel den Energieerhaltungs-Satz der Mechanik kennengelernt. Wir haben aber auch sogleich gesehen, dass dieser an verschiedenen Orten nicht gilt. Wenn wir z.B. ein Pendel in Wasser schwingen lassen, so hat das Pendel am Anfang potentielle Energie und keine kinetische, dann wird diese in kinetische umgewandelt, aber nach kurzer Zeit kommt die Bewegung zum Erliegen und am Ende hat das Pendel weder potentielle noch kinetische Energie. Wenn der Energiesatz allgemein gelten soll, wie wir das schon angedeutet haben, muss noch etwas anderes passiert sein. Wir haben ebenfalls im letzten Kapitel schon etwas über Reibung gesagt, auch dass bei Reibungskräften die mechanische Energieerhaltung nicht gilt. In diesem Fall gibt es noch eine zusätzliche Energie, die wir betrachten müssen, nämlich die Wärme. Die Reibung führt dazu, dass die einzelnen Moleküle des Wassers, bzw. des Pendels etwas mehr kinetische Energie erhalten, diese aber keine zusätzliche Gesamtbewegung ergibt. Das heisst, die Bewegung aller Teilchen (die Geschwindigkeiten) heben sich im Mittel auf, aber die Energie (das Quadrat der Geschwindigkeiten) nicht. Es ist diese ungeordnete Energie der Wärme und wie wir sie beschreiben können, die uns in diesem Kapitel beschäftigen wird.

In der Physik der Wärme gibt es grundsätzlich zwei verschiedene Betrachtungsweisen:

Makroskopisch: in dieser ‘klassischen’ Thermodynamik werden die physikalischen Grössen eines Gesamtsystems und ihre Zusammenhänge betrachtet: Es gibt Zustandsvariablen, zum Beispiel Temperatur, Druck, Volumen die man physikalisch definieren kann. Diese verschiedenen Variablen sind voneinander abhängig und die Verbindung wird durch Zustandsgleichungen beschrieben. Schliesslich gibt es thermodynamische Potentiale, zum Beispiel die innere Energie, die Entropie oder die freie Energie, welche als Funktionen der Zustandsvariablen dargestellt werden und deren Entwicklung den Gleichgewichtszustand beschreibt.

Mikroskopisch: Hier wird ein System als Vielteilchensystem aus Molekülen oder Atomen betrachtet, ein sogenanntes Ensemble. Mit Hilfe der mechanischen Gesetze für das Teilchensystem, also der Energie- und Impulserhaltung sowie einer statistischer Behandlung der möglich auftretenden Bewegungen können Aussagen über die Mittelwerte und Schwankungen von physikalischen Grössen gemacht werden. Diese Mittelwerte und Schwankungen stellen sich als Zustandsvariablen heraus und können eine makroskopische Beschreibung begründen. Das Gebiet nennt sich deshalb auch statistische Mechanik.

Mit Hilfe der Ueberlegungen der statistischen Mechanik können makroskopische Grössen mit mikroskopisch-mechanischen Grössen identifiziert werden. Zum Beispiel entspricht der absoluten Temperatur eines Systems die mittlere kinetische Energie der Moleküle. Die innere Energie entspricht der gesamten im System gespeicherten potentiellen und kinetischen Energie. Der Druck wird auf die mittleren Impulsänderungen zurückgeführt, die die Moleküle beim Stoss mit der Wand des Gefässes machen. Wir werden uns fast ausschliesslich auf diese mikroskopische Sichtweise beschränken um die Wärme zu verstehen, da dabei die zusätzlichen Begriffe aus schon bekannten erhalten werden können und wir somit ein tieferes Verständnis der Wärmebewegungen erhalten.

Aufgrund der statistischen Begebenheiten lassen sich präzise Aussagen vor allem für sogenannte **Gleichgewichtszustände** machen. Darunter versteht man einen Zustand des (isolierten) Systems, bei dem sich die makroskopischen Zustandsgrößen nicht zeitlich (mehr) ändern. Dies hängt damit zusammen, dass die statistische Beschreibung zeitlich veränderlicher Größen sehr schwierig ist. Nicht zu verwechseln mit dem Gleichgewichtszustand, aber in vielen Fällen trotzdem quantitativ behandelbar ist der **stationäre Zustand**, bei dem sich zwar die makroskopischen Zustandsgrößen auch nicht ändern, aber dennoch ein Energiefluss auftritt. Dies ist zum Beispiel bei einer Warmhalteplatte der Fall, oder wenn wir eine Ansammlung Körner schütteln. Weil sich dabei die makroskopischen Größen nicht ändern sind solche Nichtgleichgewichtszustände behandelbar und wir werden uns auch das eine oder andere Beispiel anschauen. Wenn wir den Fall haben, dass wir ständigen Energiefluss haben und sich dadurch die Zustandsgrößen ändern sind wir bei der Thermodynamik des Nicht-Gleichgewichts angelangt, die noch immer ein aktives Forschungsgebiet ist, bei dem die allgemeinen Grundgesetze (noch) nicht gefunden sind. Gewisse Eigenschaften lassen sich aber auch da illustrieren.

Neben den Zuständen ist auch die Art des Systems entscheiden ob wir eine volle Beschreibung ausführen können oder nicht. Dabei unterscheiden wir zwischen:

isolierte Systeme haben keinerlei Austausch mit ihrer Umgebung.

geschlossene Systeme können mit der Umgebung zwar Energie (Wärme, Arbeitsleistung) austauschen, jedoch keine Materie.

offene Systeme können mit der Umwelt Energie und Materie austauschen.

Die ersten beiden lassen sich gut beschreiben, bzw. dort stellen sich schnell entweder Gleichgewichts- oder stationäre Zustände ein, bei Letzterem ist die Behandlung schwieriger und man wird es bei solchen Systemen häufig mit Nichtgleichgewichtszuständen zu tun haben. Das Musterbeispiel eines offenen Systems ist eine Lebende Zelle, die in jeder Beziehung im Kontakt mit ihrer Außenwelt steht. Der Austausch der Materie hat denn auch zur Folge, dass z.B. kein Atom das momentan in Ihrem Körper sitzt vor 10 Jahren ein Teil von Ihnen war. Es ist die Eigenschaft ein offenes System zu sein, was es der Zelle erlaubt überhaupt zu leben...

Nehmen wir zum Schluss noch einmal ein Beispiel eines Prozesses, bei dem der mechanische Energiesatz verletzt ist. Wie ist es, wenn wir ein Buch langsam von einem Tisch nehmen und es langsam auf den Boden legen? Dann haben wir auch keine Wärme-Energie im Boden, bzw. im Buch zusätzlich, aber trotzdem hat sich das System von einem Zustand mit potentieller und ohne kinetische Energie in eines ohne beides verwandelt. Was ist hier passiert? Dazu müssen wir auch noch die Person betrachten, die das Buch verschoben hat. Damit wird das System ein offenes System, bei dem der Austausch von Materie des Menschen mit der Umgebung mitgenommen werden muss. Wir müssen insbesondere die Energie betrachten, die die Muskeln der Person verbraucht, bzw. was in den Muskel geschieht, wenn wir das Buch vom Tisch herunternehmen. Obwohl wir Energie gewinnen, wenn wir das Buch auf den Boden legen, haben die Muskeln doch ständig Arbeit geleistet. Die Kraft der Myosin-Köpfe steht ja in Richtung der Muskelkontraktion. Die thermische Bewegung der Moleküle nimmt aber einen Teil der Energie auf und ein anderer Teil geht darin auf, dass der Verbrauch etwas geringer ist als in die umgekehrte Richtung. Dieser Verbrauch wird wieder durch die Zufuhr von ATP ausgeglichen, denn wir haben es ja mit einem offenen System zu tun.

5.1.1 Irreversible Prozesse

Diese Beobachtungen zu Prozessen die den mechanischen Energiesatz verletzen wollen wir noch etwas verallgemeinern. Dazu betrachten wir noch einmal das gedämpfte Pendel (Abbildung 5.1). Das Pendel wird angehoben und dann losgelassen. Im Laufe der Zeit wird es durch die Stösse mit den Gasatomen abgebremst. Es ist am Ende in Ruhe, die Gasatome haben aber dann im Mittel etwas mehr kinetische Energie. Die Pendelenergie ist am Anfang in Form von potentieller Energie vorhanden, am Ende gleichmässig auf viele Atome verteilt. Dies hat drastische Konsequenzen. Während man zum Beispiel mit dem Pendel am Anfang einen Nagel in die Wand einschlagen könnte, d. h. die kinetische Energie in Arbeit umwandeln kann, ist dies im Gleichgewichtszustand zwar nicht unmöglich, aber doch immerhin extrem unwahrscheinlich, denn es braucht schon eine gewaltige Fluktuation, die zu einem Strom auf den Nagel hin gerichteter Moleküle mit grossem Impuls führt, um dies zu bewirken. Man nennt das Verteilen der Energie auf viele Teilchen – hier die Gasatome – *Thermalisierung*. Der Anteil der Energie, der dabei übertragen wird und der nicht mehr zur Arbeitsleistung verwendet werden kann, wird *Wärme* genannt. Das Wesentliche dabei ist, dass der makroskopische Zustand des Systems, also zum Beispiel seine Bewegung oder seine Position durch die Mittelung von vielen Vektoren zustande kommt. Bei einer ungeordneten Bewegung oder Anordnung ist dieses Mittel nicht von Null zu unterscheiden. Die mittlere Energie ist aber nicht gleich null, da dort die Quadrate der Geschwindigkeit (kinetische Energie) oder der Position (Bindungsenergie einer Feder) eingehen. Das heisst wir haben es bei Wärmeenergie immer mit einer Energie zu tun, bei der die makroskopisch relevante Grösse mikroskopisch gesehen (also für jedes einzelne Teilchen) im Quadrat eingeht.

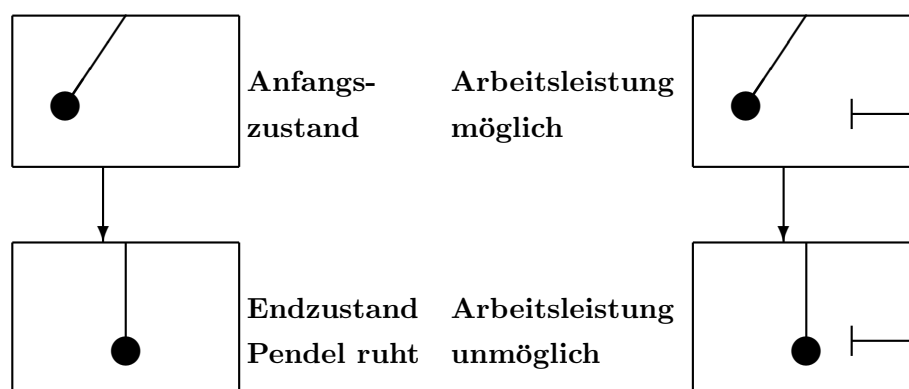


Abbildung 5.1: Die potentielle Energie des Pendels im Anfangszustand wird durch Stösse in kinetische Energie der Gasatome umgewandelt. Im Gleichgewichtszustand ruht das Pendel. Es ist keine Arbeitsleistung mehr möglich, z. B. das Einschlagen des Nagels, was im Anfangszustand durchaus denkbar wäre.

Dass ein im Ungleichgewicht erzeugtes System, wenn es sich selber überlassen bleibt einem Gleichgewichtszustand zustrebt, kann man auf vielfältige Art demonstrieren:

Wirbelbildung: Erzeugt man durch einen äusseren Eingriff in einer homogenen Flüssigkeit oder einem Gas einen Wirbel, so verschwindet dieser nach kurzer Zeit. Es stellt sich durch die Stösse der Moleküle untereinander wieder ein homogener Zustand ein.

Wärmeleitung: Wird ein Metallstab an einer Stelle kräftig geheizt, so zeigt er eine ungleichmässige Temperaturverteilung mit einem Maximum an der geheizten Stelle. Stellt man die Heizung ab und überlässt den Stab sich selber, so stellt sich wieder eine konstante Temperaturverteilung ein.

Diffusion: Zwei überschichtete Flüssigkeiten mit zunächst scharfer Grenzfläche vermischen sich – manchmal mit einer extrem langen Relaxationszeit von Wochen – wieder zu einer homogenen Substanz.

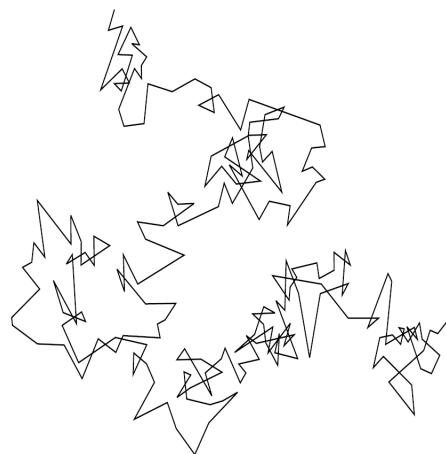
Wir haben bei diesen Beispielen nur eine kleine Auswahl sogenannter *irreversibler Prozesse* kennen gelernt. Wir verstehen darunter Prozesse, die so ablaufen, dass der zeitlich umgekehrte Prozess, den man zum Beispiel in einem rückwärts laufenden Film beobachten könnte, äusserst unwahrscheinlich ist, und daher nahezu niemals auftritt.

5.1.2 Brown'sche Bewegung und Statistik des Vielteilchensystems

Der Unterschied zwischen der mittleren Bewegung und der mittleren quadratischen Bewegung lässt sich sehr gut an der Brown'sche Bewegung illustrieren. Betrachtet man einen Tropfen Milch unter dem Mikroskop, so sieht man deutlich eine ungeordnete, offensichtlich zufällig gerichtete Bewegung kleinerer Fetttropfen im Wasser. Diese sogenannte *Brown'sche Bewegung* kommt durch die Stösse mit den Molekülen der Flüssigkeit zustande. Sie wurde von dem Botaniker Robert Brown an den Pollen einer Nachtkerzenart entdeckt und von ihm zunächst für eine aktive Bewegung wie bei tierischen Spermien gehalten.

Die individuellen Geschwindigkeiten können sehr verschieden sein. Die statistische Mechanik macht Angaben über die Wahrscheinlichkeiten, mit denen verschiedene Geschwindigkeiten (und andere mechanische Grössen) der einzelnen Teilchen vorkommen.

Die Zitter und Wimmelbewegung setzt sich aus Translationen und Rotationen in beliebiger Richtung zusammen. An Rauch- oder Staubteilchen, die in Luft schweben, kann man diese Bewegung im schräg einfallenden Sonnenlicht auch manchmal von blossen Auge beobachten. Wenn man den zurückgelegten Weg z. B. eines Fetttropfens, registriert, eine Videokamera angeschlossen an ein Mikroskop erlaubt dies heute ohne Schwierigkeiten, so könnte sich z. B. das nebenstehende Bild ergeben. Die kurzen Liniensegmente verbinden Punkte an denen sich das beobachtete Objekt jeweils nach 30 s befindet.



Natürlich können wir nicht für jedes einzelne Teilchen die vollständige Bewegung berechnen. Aber wir können den Mittelwert über die Bewegung vieler Teilchen machen oder den Mittelwert eines Teilchens über eine lange Zeitspanne. Wenn wir nur die Position betrachten, also die Distanz x welche ein Teilchen sich in einer bestimmten Zeit bewegt, dann ist dieser Mittelwert

gerade Null; im Mittel bewegen sich die Teilchen nicht fort. Wenn wir ein einzelnes Teilchen betrachten müssen wir unter Umständen sehr lange warten bis dies so eintrifft, aber wenn wir viele Teilchen betrachten, dann heben sich diejenigen die weit nach z.B. links gegangen sind sich mit denen die weit nach rechts gegangen sind weg. Die mittlere Position der Teilchen ist also relativ einfach im Gleichgewicht. Wenn wir aber das Quadrates der Distanz, $\langle x^2 \rangle$, betrachten heben sich die verschiedenen Seiten nicht mehr weg (das Quadrat gibt immer einen positiven Beitrag). Je länger wir warten, desto weiter weg kann ein Teilchen gekommen sein. Das heisst, der mittlere quadratische Abstand $\langle x^2 \rangle$ nimmt mit der Zeit zu. Dies lässt sich präzise formulieren und somit der diffusive Transport beschreiben. Diese Diffusivität hängt von der Beschaffenheit des Teilchens, der Flüssigkeit und der Temperatur ab. Diese Beziehung geht auf Einstein zurück und wir werden sie in Kürze herleiten.

Wäre unser Ohr nicht so unempfindlich, würden wir die Brown'sche Bewegung der Luftmoleküle, die zu einem ständigen Bombardement unseres Trommelfells führt, als ständiges Rauschen wahrnehmen. Wir werden nächstes Semester sehen, dass Dem Ohr in Empfindlichkeit gar nicht so viel dazu fehlt. Auch bei einem elektrischen Strom in einem Widerstand oder einem Transistor machen die bewegten Ladungen, die diesen Strom unterhalten, durch Stösse bedingte Sprünge. Mit grosser Verstärkung kann man auf dem Oszillographen die Spannungsschwankungen am Ausgang des Transistors sichtbar machen, und auch mit einem Lautsprecher in hörbare Signale verwandeln, weil die Abstände zwischen den Sprüngen im Bereich 10^{-3} s liegen, die dazugehörigen Frequenzen also etwa bei 1 kHz.

Die Brown'sche Bewegung, das Rauschen (*Noise*) des Transistorstromes, aber auch die Faltung von Polymeren sind Beispiele für thermisch bedingte, durch Stösse unter den Teilchen des Systems vermittelte Bewegung. Die kinetische Energie der Teilchen drückt sich dabei in der absoluten Temperatur aus. Diese wollen wir jetzt etwas eingehender betrachten.

5.1.3 Temperatur

Der Begriff der Temperatur, wird im Folgenden eine wichtige Rolle spielen. Er ist aber physikalisch und objektiv gar nicht so einfach zu fassen. Subjektiv ist die Antwort einfach. Was sich wärmer anfühlt, hat eine höhere Temperatur als das, was sich kälter anfühlt. Das heisst, unsere Nervenreize vermitteln uns ein Gefühl für Temperatur. Das kann allerdings recht trügerisch sein, wie man zum Beispiel sieht wenn man eine Aluminiumplatte und ein Stück Holz derselben Temperatur anfasst.

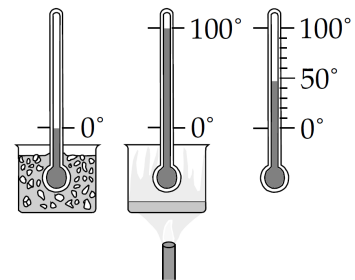
Bevor wir die Temperatur im Sinne der statistischen Mechanik definieren, und sie vom in der Alltagssprache häufig im gleichen Sinn verwendeten Begriff Wärme unterscheiden, wollen wir sie vorläufig über eine Messung definieren. Wir benützen zur Temperaturmessung eine Reihe von Effekten, die beim Heizen und Abkühlen auftreten, also sich zum Vergleich eignen. Die praktische Definition kann dann lauten: Wenn sich eine Grösse G beim Heizen um ΔG Einheiten geändert, so hat sich die Temperatur T um ΔT Einheiten geändert. Dies definiert die Masseinheit für Temperatur und die Wirkungsweise eines Thermometers.

Elektrischer Widerstand: Der Widerstand R eines metallischen Leiters nimmt bei Metallen mit dem Heizen zu, bei Halbleitern nimmt er beim Erwärmen ab. Aus dem Eiswasser

gezogen und in kochendes Wasser eingetaucht ändert sich ein Platinwiderstand (Pt-100) um 39Ω (Ohm). Wir teilen die entsprechende Temperaturänderung in 100 Teile und nennen diese Einheit Grad *Celsius* ($^{\circ}\text{C}$).

Thermische Ausdehnung: Feste Körper, Flüssigkeiten oder Gase dehnen sich aus, wenn sie erhitzt werden. Die relative Veränderung einer Länge, Fläche oder eines Volumens eignet sich daher als Temperaturstandard: Bimetallstreifen, Gasthermometer, Quecksilbersäulen (z. B. in Fieberthermometern) etc. Mit der Ausdehnung von flüssigem Quecksilber kann eine Temperaturskala z. B. so definiert werden:

Gemessen wird die Längenänderung eines dünnen Hg-Fadens in einer Kapillare von konstantem Durchmesser über einem Vorratsgefäß. Die Centigrad- oder Celsius-Skala legen wir durch zwei Fixpunkte fest, indem wir das Hg-Thermometer einmal mit einer Mischung aus Eis und Wasser bei Atmosphärendruck und dann mit siedendem Wasser ebenfalls bei Atmosphärendruck in Wärmekontakt bringen und thermisches Gleichgewicht abwarten.



Die gesamte Längenänderung wird in 100 gleiche Teile zerlegt, denen wir je eine Temperaturänderung von 1°C zuordnen. Die beiden Fixpunkte bezeichnen wir mit 0°C und 100°C . Entsprechend dieser Festsetzung kann die Skala oberhalb 100°C bis zum Siedepunkt des Quecksilbers und unterhalb von 0°C bis zum Gefrierpunkt fortgesetzt werden. Thermometer anderer Art können mit dem Hg-Thermometer geeicht und für eine Ausdehnung der Celsius-Skala durch Extrapolation benutzt werden.

Alle diese Effekte eignen sich also zur Konstruktion von Thermometern, d. h. von Instrumenten bei denen sich nur ein Parameter (Länge, Farbe, Widerstand) ändert, wenn Wärme zugeführt wird. Im allgemeinen ist es nicht die Temperatur des Thermometers, die uns interessiert, sondern diejenige irgend eines anderen Körpers. Das Thermometer muss daher auf die Temperatur des zu messenden Körpers gebracht werden, d. h. wir müssen es mit diesem in Wärmekontakt bringen. Bei diesem Kontakt tauschen die beiden Systeme Thermometer und Körper Wärme aus. Wenn sie genügend lange miteinander in Kontakt sind erreichen sie einen Zustand gleicher Temperatur.

Diesen Zustand nennt man **thermisches Gleichgewicht**.

Statt der im täglichen Leben gebräuchlichen Celsius-Skala wird im Internationalen System der Einheiten die *absolute Temperaturskala* mit der Einheit Kelvin benützt. Ein Temperaturunterschied von 1 K entspricht gerade 1°C , der Nullpunkt der Kelvin Skala liegt aber bei -273.15°C , beim absoluten Nullpunkt der Temperatur.

Dass es einen solchen absoluten Nullpunkt gibt ist nicht trivial. Wenn wir uns aber eine mikroskopische Deutung der Temperatur überlegen, finden wir, dass die Temperatur gerade der mittleren kinetischen Energie der Teilchen entspricht, die in der ungeordneten Bewegung vorkommen. Damit sehen wir auch die Verbindung der Temperatur mit der Wärme, da diese ja die Energie der ungeordneten Bewegung darstellt. Man sollte sich aber im Klaren darüber sein, dass für die Temperatur die Fluktuation der Geschwindigkeit wichtig ist und nicht der Betrag der Geschwindigkeit selber. Wenn Sie einen Ball mit hoher Geschwindigkeit werfen haben alle

Teilchen im Ball eine hohe Geschwindigkeit, aber die Temperatur ändert sich nicht. Der Beitrag der ungeordneten Bewegung ist denn auch der gleiche geblieben und alle Teilchen haben eine zusätzliche Geschwindigkeit in eine bestimmte Richtung erfahren.

Diese Definition der Temperatur ergibt auf natürliche Weise einen absoluten Nullpunkt, nämlich den wo alle Teilchen die gleiche kinetische Energie (nämlich Null) haben. Nach oben sind der Temperatur keine Grenzen gesetzt so ist es z.B. im Inneren der Sonne etwa 15 Millionen Grad heiss.

5.1.4 Stoffmenge

Neben der Gesamtmasse verwendet man in der Thermodynamik auch das “Mol” zur Bestimmung der Systemgrösse. Die Molzahl ν ist ein Mass für die “Stoffmenge”, das heisst für die Zahl der Teilchen (Moleküle). 1 Mol ist definiert als die Stoffmenge, die gleichviele Teilchen enthält, wie 12 g Kohlenstoff mit dem Isotopengewicht 12. Als Avogadrozahl, oder Loschmidt’sche Zahl N_A bezeichnet man die Anzahl Teilchen in einem Mol. N_A ist eine Naturkonstante, ihr Wert beträgt

$$N_0 = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Die Masse eines Mols eines bestimmten Stoffes heisst Molmasse M . Für reine Atome ist dies das im Periodensystem der Elemente in Einheiten Gramm/Mol angegebene sogenannte “Atomgewicht”. Man erhält also die Molzahl einer Stoffmenge, indem man ihre Masse m in Gramm durch die Molmasse teilt:

$$\nu = \frac{m}{M}$$

5.2 Temperatur und das ideale Gas

Wir wollen uns jetzt eine quantitative, mikroskopische Interpretation der Temperatur und anderer Thermodynamischer Grössen erarbeiten. Dazu untersuchen wir das Modellsystem des idealen Gases, bei dem sich diese Herangehensweise gut illustrieren lässt. Ein ideales Gas lässt sich als eine Ansammlung kleiner Kugeln veranschaulichen, die alle vollkommen elastisch miteinander stossen und die so klein sind, dass sie sich nur treffen wenn sie direkt aufeinander zufliegen. Die Resultate werden wir dann verallgemeinern auch auf andere Zustände die mit thermischer Bewegung zusammenhängen. Dazu schauen wir uns zuerst kurz an welche Parameter ein (ideales) Gas charakterisieren und wie diese zusammenhängen bevor wir uns dafür eine mikroskopische Deutung herleiten.

5.2.1 Ideale Gase

Die makroskopischen Parameter, die zur Beschreibung des Gleichgewichtszustands einer Gasmenge notwendig sind, sind *Druck*, *Volumen* und *Temperatur*. Unter Temperatur verstehen wir immer noch den Wert des thermometrischen Parameters, den ein Thermometer im Wärmekontakt mit unserem Gassystem anzeigt – Gleichgewicht wiederum vorausgesetzt. Unter dem Druck,

den das Gas auf die Wände des eines Gefässes ausübt, verstehen wir (wie in der Hydrostatik diskutiert) die Kraft pro Flächeneinheit gemessen in

$$\text{Pascal} = \frac{\text{Newton}}{\text{m}^2}$$

Als ideal bezeichnet man ein Gas, wenn man die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Molekülen vernachlässigen kann, oder präziser formuliert, wenn die Abstände zwischen den einzelnen Molekülen im Mittel genügend gross sind, dass diese von ihrer gegenseitigen Anziehung wenig merken, und die gegenseitige Abstossung bei sehr kleinen Distanzen für kurze Zeit einen elastischen Stoss möglich macht.

Das heisst ideale Gase verhalten sich wie eine Ansammlung von Kügelchen, die nur durch elastische Stösse miteinander wechselwirken.

Für ideale Gase gilt eine besonders einfache *Zustandsgleichung* zwischen dem Druck p , dem Volumen eines Mols (enthaltend $N_0 = 6.023 \times 10^{23}$ Atome) V und der absoluten Temperatur T (in Kelvin):

$$pV = RT$$

Enthält das Volumen V eine Gasmenge von ν Molen, so gilt entsprechend

$$pV = \nu RT$$

Für die Temperatur T muss die absolute Temperaturskala, gemessen in Kelvin eingesetzt werden. Die Konstante R wird *universelle Gaskonstante* genannt. Ihr Wert ist

$$R = 8.31 \frac{\text{Joule}}{\text{mol K}}$$

Beachtenswert ist, dass R hat für alle Gase denselben Wert besitzt. Der Wert ist nicht materialabhängig. Statt mit Molen zu rechnen, kann man auch nur die Teilchenzahl betrachten. Dann wird die Zustandsgleichung:

$$pV = Nk_B T, \tag{5.1}$$

wo N die Teilchenzahl ist und k_B die Boltzmann-Konstante. Die Boltzmann-Konstante ist gerade durch das Verhältnis der idealen Gaskonstanten zur Avogadro-Zahl gegeben: $k_B = R/N_A = 1.38 * 10^{-23} J/K$.

Die Zustandsgleichung $pV = Nk_B T$ gilt für alle genügend verdünnten Gase. Auf die Art der Moleküle kommt es nicht an. Für ein Gemisch idealer Gase gilt daher das *Dalton'sche Gesetz* der Partialdrucke. Enthält das Volumen V N_1, N_2, \dots, N_n Moleküle der Gase $1, 2, \dots, n$, so ist der Gesamtdruck p die Summe der Partialdrucke $p = p_1 + p_2 + \dots + p_n$ und es gilt

$$pV = (N_1 + N_2 + \dots + N_n)k_B T \quad \text{oder} \quad p_i V = N_i k_B T$$

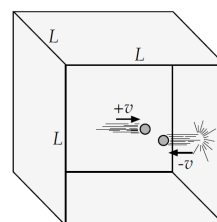
5.2.2 Mikroskopische Betrachtung: Der Druck

Wir haben jetzt ein Erfahrungsgesetz zitiert, das die makroskopischen Parameter unseres Systems miteinander verknüpft. Wir gehen nun zurück auf das Mikrosystem und untersuchen wie uns statistische Methoden und die Betrachtung eines einzelnen Atoms weiterhelfen.

Der makroskopische Druck, d. h. die Kraft auf den Kolben und die Wände ist die Folge vieler Stöße einzelner Atome mit dem jeweiligen Hindernis. Die N Moleküle eines Gases sollen in einem quaderförmigen Behälter mit Volumen V eingesperrt sein, der in x -Richtung die Länge L hat. Wenn ein Molekül m in x -Richtung auf die Wand mit Fläche $A = V/L$ prallt, wechselt die x -Komponente des Impulses ihr Vorzeichen. Die entsprechende Impulsänderung zwischen dem Einlaufen (e) auf die Wand hin und dem Auslaufen (a) von der Wand weg beträgt für das Molekül

$$\Delta p_x = p_{ex} - p_{ax} = -mv_x - (+mv_x) = -2mv_x$$

Der auf die Wand übertragene Impuls ist daher $+2mv_x$. Dasselbe Molekül trifft wieder auf die Wand, nachdem es auf der Gegenseite reflektiert wurde, also nach der Zeit $\Delta t = 2L/v_x$. In einer Sekunde stösst es somit $1/\Delta t = v_x/2L$ mal auf die Wand, welche infolgedessen die Kraft (= Impulsänderung pro Zeiteinheit, Newton'sches Aktions-Prinzip)



$$F = \frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{2mv_x}{\Delta t} = 2mv_x \frac{v_x}{2L} = \frac{mv_x^2}{L}$$

erfährt. Für N Moleküle ist die Gesamtkraft

$$F_{tot} = \sum_{i=1}^N \frac{mv_{xi}^2}{L} = \frac{m}{L} \sum_{i=1}^N v_{xi}^2 = \frac{m}{L} N \langle v_x^2 \rangle$$

Im letzten Schritt haben wir den Mittelwert von v_x^2 , der definiert ist als

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum v_{xi}^2$$

eingesetzt, da wir nicht annehmen, alle Moleküle hätten dieselbe Geschwindigkeit. Für den (mittleren) Druck auf die Wand finden wir

$$\langle p \rangle \equiv p = \frac{F_{tot}}{A} = \frac{mN \langle v_x^2 \rangle}{LA} = \frac{mN \langle v_x^2 \rangle}{V}$$

5.2.3 Mikroskopische Betrachtung: Kinetische Energie

Im folgenden versuchen wir den oben aufgetretenen Mittelwert des Geschwindigkeitsquadrates $\overline{v_x^2}$ mit der kinetischen Energie in Beziehung zu setzen.

Die kinetische Energie für ein bestimmtes Molekül lautet:

$$E = \frac{m}{2} v^2$$

Der Mittelwert davon bezeichnen wir mit

$$\langle E \rangle = \frac{m}{2} \langle v^2 \rangle$$

Falls wir eine grosse Zahl N von Molekülen haben, alle mit unterschiedlicher Geschwindigkeit, dann ist die totale kinetische Energie gleich N mal der Mittelwert:

$$E_{kin} = N \cdot \langle E \rangle = N \frac{m}{2} \langle v^2 \rangle$$

Dabei bedeutet E_{kin} die totale kinetische Energie aller Moleküle des Systems und \bar{E} die mittlere kinetische Energie eines Moleküles. Falls es keine geordnete Bewegung gibt, die einzelnen Moleküle sich also rein zufällig in alle Richtungen bewegen gilt:

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle \quad \Rightarrow \quad \langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle$$

$$\langle v^2 \rangle = \frac{2E_{kin}}{Nm} = \frac{2\langle E \rangle}{m} \quad \langle v_x^2 \rangle = \frac{2E_{kin}}{3Nm} = \frac{2\langle E \rangle}{3m}$$

Setzen wir dieses Resultat in die Formel für die mikroskopische Berechnung des Druckes (im letzten Kapitel) ein, so ist

$$pV = \frac{2}{3} E_{kin} = \frac{2}{3} N \langle E \rangle$$

Vergleichen wir unseren Ausdruck für die Energien mit der Zustandsgleichung für die idealen Gase, so erhalten wir:

$$pV = \frac{2}{3} E_{kin} \quad \text{im Vergleich zu} \quad pV = Nk_B T$$

$$\Rightarrow E_{kin} = \frac{3}{2} Nk_B T \quad \langle E \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

Die absolute Temperatur entspricht also der kinetischen Energie der Moleküle.

Aus diesen mikroskopischen Ueberlegungen also, dass man die ideale Gasgleichung für makroskopische Systeme verstehen kann, wenn man die mittlere kinetische Energie eines Moleküls mit der absoluten Temperatur nach der Beziehung

$$\langle E \rangle = \frac{m}{2} \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

in Verbindung bringt.

Die Beziehung zwischen der mittleren totalen Energie, hier nur als kinetische Energie vorhanden, und der Temperatur ist von weit allgemeinerer Gültigkeit, als es unsere einfache Herleitung im Kugelchen-Modell erahnen lässt. Sie gilt auch für Atome in Flüssigkeiten und festen Körpern. Die Temperatur ist proportional zur mittleren kinetischen Energie der Moleküle ! Wir wissen, dass die momentanen kinetischen Energien sich von der mittleren auf Grund von Fluktuationen unterscheiden. *Temperatur ist ein typischer makroskopischer Begriff, der mit Mittelwert eines*

Systems verknüpft ist. Für ein einzelnes Atom, für das Mikrosystem können wir keine Temperatur definieren. Wichtig ist ferner die Voraussetzung, dass die Bewegung vollständig ungeordnet ist. Die Temperatur eines Gases entspricht der gesamten kinetischen Energie, die in der ungeordneten Bewegung der Moleküle steckt, dividiert durch eine geeignete Konstante ($3k_B/2$). Woher dieser Faktor kommt werden wir bei der Behandlung der Entropie sehen. Für einen gerichteten Strahl von Atomen kann man auch keine Temperatur definieren.

Das Resultat, dass die totale Energie (und die mittlere Energie des einzelnen Atoms) unabhängig sind von den Gefässdimensionen, ist plausibel. Da wir von der gegenseitigen Wechselwirkung der Atome abgesehen haben, ausser dass wir gelegentliche Stösse zwischen ihnen zulassen, hängt die kinetische Energie der Translationsbewegung nicht vom Abstand zwischen den einzelnen Atomen ab. Daher spielen die Gefässdimensionen (bei fester Temperatur) keine Rolle. Wenn das Gas nicht ideal wäre, wären diese Schlüsse nicht länger wahr. Denn wenn bei genügender Dichte, bzw. genügend kleinen Abständen die gegenseitigen Wechselwirkungen merkbar werden, ändert sich die potentielle Energie, die auch zur totalen Energie beiträgt. Die totale Energie wird dann von den Gefässdimensionen abhängen.

Die mittlere Energie ist für alle Arten von Molekülen bei gleicher Temperatur gleich. Daraus folgt, dass die Geschwindigkeiten massenabhängig sind, wie oben ersichtlich. Schwere Moleküle bewegen sich bei gleicher Temperatur langsamer als leichte. Eine kleine Umformung liefert uns auch das Dalton'sche Gesetz:

$$p = \frac{Nk_B T}{V} = nk_B T, \quad n = \text{Teilchendichte} \equiv \frac{N}{V}$$

In einem Gasgemisch muss man die kinetischen Energien der einzelnen Komponenten addieren, im thermodynamischen Gleichgewicht ist aber die Temperatur für alle Komponenten gleich.

In einem Gemisch aus verschiedenen Gasen ist die mittlere kinetische Energie aller Bestandteile gleich, sofern thermodynamisches Gleichgewicht herrscht. Dann gibt es nur eine Temperatur, die für alle Bestandteile gilt. Seien n_i die Teilchendichte des Bestandteiles i , dann bezeichnet man mit p_i den Partialdruck des i -ten Bestandteils des Gemisches, und es folgt aus dem Dalton'schen Gesetz:

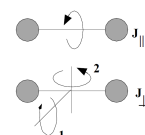
$$p_{tot} = \sum_i p_i \quad \text{mit} \quad p_i = n_i k_B T$$

Der Gesamtdruck ist gleich der Summe der Partialdrucke der Bestandteile des Gemisches.

5.2.4 Das Äquipartitionstheorem

Bis jetzt war die Rede immer nur von translatorischer Bewegung eines Teilchens die Rede, weil wir die Moleküle als einatomig angesehen haben. Zweiatomige Moleküle, wie z. B. H_2 , N_2 , O_2 können ausser Translationsbewegungen auch noch Rotationsbewegungen um die Molekülachse (Trägheitsmoment J_{\parallel} , Kreisfrequenz ω_{\parallel}) bzw. zwei Achsen senkrecht dazu (J_{\perp} , ω_{\perp}) machen. Für die totale Energie eines Moleküls erhält man dann

$$E = \frac{m}{2}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) + \frac{1}{2}(J_{\parallel}\omega_{\parallel}^2 + J_{\perp 1}\omega_{\perp 1}^2 + J_{\perp 2}\omega_{\perp 2}^2)$$



Wir haben im Ausdruck für die Energie 6 Terme. Sie reduzieren sich auf 5, weil $J_{\parallel} \approx 0$ gilt, denn in dieses Trägheitsmoment geht der Kernradius, nicht der Molekülabstand ein wie bei J_{\perp} . Bei hohen Temperaturen kommt dann noch ein weiterer Freiheitsgrad von der Vibration hinzu. Für jeden Term liefert im Mittel die thermische, ungeordnete Bewegung den gleichen Beitrag, und zwar $(1/2)k_B T$, d. h.

$$\langle E \rangle = \frac{5}{2} k_B T = \text{mittlere Energie eines zweiatomigen Moleküls}$$

Dies ist die Aussage des Gleichverteilungs- oder *Äquipartitionstheorems* der statistischen Mechanik. Pro thermodynamischen Freiheitsgrad f_{th} erhalten wir einen Beitrag $(1/2)k_B T$ zur mittleren Energie des Moleküls (oder Atoms). Unter thermodynamischem Freiheitsgrad versteht man etwas anderes als unter dem Begriff Freiheitsgrad in der klassischen Mechanik. f_{th} ist die Anzahl von Orts- und Impulskoordinaten, die im Ausdruck für die Gesamtenergie eines Teilchens quadratisch vorkommen. Wie wir oben besprochen haben sind es genau diese Positionen oder Bewegungen bei denen eine mittlere Energie entsteht auch wenn wir keine makroskopische Bewegung haben. Diese mittlere Energie der Fluktuationen ist gerade derjenige der durch die thermische Bewegung zustande kommt. Quantitativ gesehen sagt das Äquipartitionstheorem aus, dass für die mittlere Energie eines einzelnen Teilchens gilt

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

wobei f_{th} die Zahl der thermodynamischen Freiheitsgrade ist.

$$\text{Für einatomige Gase ist } E = \frac{m}{2}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \Rightarrow f_{th} = 3, \quad \langle E \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

Falls auch noch Binungsenergien vorkommen, die wir über ein Federgesetz beschreiben können, wie z.B. in einem Festkörper müssen diese auch berücksichtigt werden.

$$\text{Für Festkörper ist } E = \frac{m}{2}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) + \frac{k}{2}(x^2 + y^2 + z^2) \Rightarrow f_{th} = 6, \quad \langle E \rangle = 3k_B T$$

5.3 Transport über Zufallsprozesse

5.3.1 Random walk und die Gaussverteilung

Zufällige Bewegungen und zufällige Stöße, die keine Korrelation zur eigenen Vergangenheit haben, führen zu Wahrscheinlichkeitsverteilungen für Ort oder Geschwindigkeitskomponenten. Sie haben die Form der sogenannten *Gauss'schen Normalverteilung*. Sie hat die Form

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}\right)$$

und wird auch als Glockenkurve bezeichnet. Wir haben Sie schon bei der Betrachtung der Messfehler kennengelernt.

Die Gauss'sche Normalverteilung ist symmetrisch um ihr Zentrum bei $x = \langle x \rangle = x_0$. Für die Streuung $\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$ erhält man gerade die Grösse σ^2 . Für σ wird auch der Term *Standard Abweichung* verwendet. Bei der halben, maximalen Höhe hat die Gauss'sche Glockenkurve eine Breite $2\sqrt{2\ln 2}\sigma = 2.355\sigma$.

Die Normalverteilung tritt dann auf, wenn x eine sogenannte *Zufallsvariable* ist und wenn ihr Wert sich nicht aus einem einzigen, sondern vielen sukzessiven, zufälligen Schritten ergibt. Wir wollen uns jetzt anschauen woher bei einem solchen Zufallsprozess die Gauss-Verteilung herkommt. Wir betrachten dazu einen Zufallsprozess in dem ein Teilchen durch Stösse immer wieder von einem Ort zum nächsten gestreut wird. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung für den Aufenthaltsort dieses Teilchens sollte dann die Gauss-Verteilung sein. Der Einfachheit halber soll sich das Teilchen nur in einer Richtung, vorwärts und rückwärts bewegen können. Wir unterteilen die Strecke in gleich lange Schritte δx , wobei ein Teilchen am Ort x immer mit der Wahrscheinlichkeit von $1/2$ nach rechts oder links gestossen wird. Das heisst ein Teilchen das zur Zeit t am Ort x ist, ist einen Zeitschritt δt später mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit bei $x + \delta x$ und mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit bei $x - \delta x$. Betrachten wir also die Wahrscheinlichkeit für ein Teilchen am Ort x zu einer Zeit $t + \delta t$, $p(x, t + \delta t)$, so ist diese gegeben durch die Hälfte der Summe aus $p(x + \delta x, t) + p(x - \delta x, t)$, denn je die Hälfte der Nachbarn im vorigen Zeitschritt wird an die Position x gestreut. Also gilt

$$p(x, t + \delta t) = \frac{1}{2}(p(x + \delta x, t) + p(x - \delta x, t)) \quad (5.2)$$

Für die zeitliche Änderung von $p(x, t)$ erhalten wir via $\frac{\partial p(x, t)}{\partial t} = \frac{p(x, t + \delta t) - p(x, t)}{\delta t} = \frac{1}{2\delta t}(p(x + \delta x, t) + p(x - \delta x, t) - 2p(x, t))$. Der Term auf der rechten Seite lässt sich in die zweite Ableitung nach dem Ort überführen, womit wir erhalten, dass für die Wahrscheinlichkeit das Teilchen zur Zeit t am Ort x zu finden folgende Gleichung gelten muss:

$$\frac{\partial p(x, t)}{\partial t} = \frac{\delta x^2}{\delta t} \frac{\partial^2 p(x, t)}{\partial x^2} = D \frac{\partial^2 p(x, t)}{\partial x^2} \quad (5.3)$$

Diese Gleichung beschreibt, wie die örtliche Verteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit ihre zeitliche Änderung bestimmt. Da wir zwei verschiedene Parameter haben (Ort und Zeit) von deren Änderungen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit abhängt haben wir hier jeweils die partiellen Ableitungen nehmen müssen. Eine solche Gleichung heisst auch eine partielle Differentialgleichung. Wenn wir diese Gleichung lösen, erhalten wir eine zeitanhängige Verteilung im Ort. Je nachdem wie lange der Zufallsprozess gewirkt hat, desto gleichförmiger (breiter) wird die Verteilung werden. Wenn wir zu einem gegebenen Zeitpunkt mit allen Teilchen an einem bestimmten Ort beginnen, dann wird die Diffusionsgleichung 5.3 durch eine Gauss-Verteilung gelöst, wobei die Varianz σ^2 linear mit der Zeit zunimmt, $\sigma^2 = 2Dt$. Das heisst die Lösung der Gleichung ist $p(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp(-\frac{x^2}{4Dt})$. Dass dies die Gleichung löst, können wir zeigen indem wir diese Lösung in die Gleichung einsetzen. Die zeitliche Ableitung wird

$$\frac{\partial p(x, t)}{\partial t} = \left(-\frac{4\pi D}{2(4\pi Dt)^{3/2}} + \frac{x^2}{4Dt^2} \cdot \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}}\right) \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

Für die zweite örtliche Ableitung erhalten wir:

$$\frac{\partial^2 p(x, t)}{\partial x^2} = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \cdot \left(\frac{x^2}{(2Dt)^2} - \frac{1}{2Dt}\right)$$

Wenn die Gauss-Verteilung die Diffusionsgleichung lösen soll, müssen diese beiden Terme in die Diffusionsgleichung eingesetzt werden können und wir erhalten:

$$\left(-\frac{1}{2t} + \frac{x^2}{4Dt^2}\right) \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \cdot \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} = D \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \cdot \left(\frac{x^2}{(2Dt)^2} - \frac{1}{2Dt}\right)$$

Auf beiden Seiten steht ein Teil der durch $p(x, t)$ gegeben ist, wenn wir dadurch teilen erhalten wir

$$\left(-\frac{1}{2t} + \frac{x^2}{4Dt^2}\right) = D\left(\frac{x^2}{(2Dt)^2} - \frac{1}{2Dt}\right)$$

und diese Gleichung wird immer erfüllt. Das heisst die Gauss-Verteilung die wir angesetzt haben löst die Diffusions-Gleichung tatsächlich.

Die Moleküle eines Gases haben wie wir gesehen haben infolge der thermischen Molekularbewegung das Bestreben, nach Möglichkeit den ganzen ihnen zur Verfügung stehenden Raum gleichmässig auszufüllen. Ähnliches Verhalten zeigen Ionen oder Atome in einem Lösungsmittel. Dies hat zur Folge, dass beim Fehlen äusserer Volumenkräfte im Gleichgewicht im Mittel überall dieselbe Teilchendichte n oder Konzentration c anzutreffen ist. Von Dichte spricht man bei Gasen (Teilchenzahl / Volumen), von Konzentration bei Lösungen (Teilchenzahl / Volumen der Lösung). Entfernt man z. B. die Trennwand zwischen zwei Gefässen mit verschiedenen Gasen oder Flüssigkeiten, so durchmischen sich diese irreversibel, bis die Dichten n_i der Teilchensorte i und damit die Partialdrucke $p_i = n_i kT$ überall gleich sind. Dasselbe gilt für eine Lösung, in welcher die Konzentration des gelösten Stoffes nicht überall gleich ist. Durch den Diffusionsstrom werden Konzentrationsunterschiede ausgeglichen, wie oben skizziert. Das *Fick'sche Diffusionsgesetz* für den eindimensionalen Fall lautet

$$j_x = -D \frac{dc}{dx}$$

Die Diffusionskonstante D werden wir uns im nächsten Kapitel noch genauer ansehen. Jedenfalls lässt sich aus der Erfahrung sagen, dass in verdünnten Gasen die Diffusion viel schneller verläuft als in Flüssigkeiten. Das werden wir weiter unten noch genau quantifizieren. Dabei werden wir auch die Abhängigkeit der Diffusionskonstanten von den Eigenschaften der Teilchen beschreiben.

Sind die diffundierenden Teilchen geladen (Ionen), so ist mit Diffusion ein Ladungstransport verbunden. Haben sie dazu stark verschiedene Massen, so bewirkt ihre verschiedene Geschwindigkeit eine Ladungstrennung, solange Konzentrationsgefälle besteht. Hat infolge der Diffusion die Konzentration c überall denselben Wert erreicht, $c = \text{konst.}$, so verschwindet der Diffusionsstrom j gemäss dem Fick'schen Gesetz. Das Gasgemisch oder die Lösung ist im Gleichgewicht. Die verschiedenen Partialdrucke sind unabhängig vom Ort. Die Diffusion als Transport von Materie spielt im Organismus eine sehr wichtige Rolle (z. B. O₂-Versorgung). Da sie in Flüssigkeiten sehr langsam abläuft, müssen die Distanzen klein und die Fläche für den Diffusionsstrom möglichst gross sein (Lungenbläschen, Blutkapillaren, Nieren). Aus den Eigenschaften der Diffusion von Sauerstoff im Gewebe kann man sich auch die ideale Grösse von Kapillaren ausrechnen. Das werden wir bei unserer Behandlung des Blutkreislaufs denn auch machen.

Ein anderes Beispiel um die Grenze der Effizienz des diffusiven Transports aufzuzeigen ist die Diffusion von Morphogenen in einem Embryo. Morphogene sind Substanzen die zur Differentiation von Zellen in der Entwicklung eines Organismus führen und damit für die Gestaltung

der Form des Organismus von grosser Wichtigkeit sind. Der Transport von Morphogenen wird häufig durch Diffusion beschrieben, was bis zu einer Grenze der Embryo-Grösse von etwa $500 \mu\text{m}$ auch effizient von stetten gehen kann. Ein gut untersuchtes Beispiel eines solchen Morphogens stellt das Protein Bicoid im Embryo der Fruchtfliege *Drosophila* dar. Dieses Protein wird bei legen des Eis von der Mutter an einer Stelle des Ei mit abgelegt und diffundiert von dort aus durch den Embryo. Die Konzentration des Proteins legt im späteren Verlauf Vorne und Hinten bei der Fliege fest (hohe Konzentration - Vorne; tiefe Konzentration - Hinten). Wir haben also die Diffusion mit einer Punktquelle an einem Ende. Ausserdem wird im Embryo das Protein abgebaut, was zu einer Reaktions-Diffusionsgleichung für das Protein führt. Wenn wir die zeitliche und örtliche Abhängigkeit der Konzentration c beschreiben wollen erhalten wir die folgende Gleichung:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - kc$$

Hier ist D die Diffusionskonstante von Bicoid und k die Abbruchrate im Embryo. Diese Gleichung hat eine Lösung die sich mit der Zeit nicht mehr ändert. Dieses Konzentrationsprofil wird denn auch vom Embryo ausgelesen und führt zur Differentiation zwischen Vorne und Hinten. Wenn sich die Konzentration zeitlich nicht ändert, gilt: $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$, also muss im stationären Fall gelten:

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - kc = 0$$

oder

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{k}{D} c$$

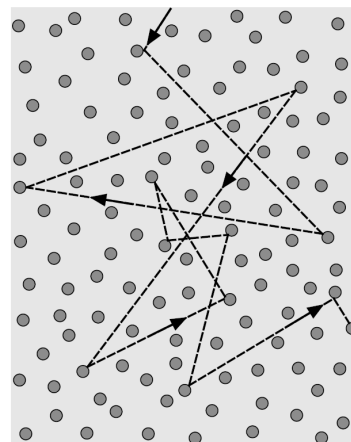
Diese Gleichung beschreibt ein exponentielles Konzentrationsprofil (man sagt auch Konzentrationsgradient) bei dem die (normierte) Konzentration auf einer bestimmten Länge λ auf den Wert $1/e$ abgefallen ist: $c(x) = c(0) \exp(-x/\lambda)$. Der Wert von λ ist direkt durch die Diffusionskonstante und die Abbruchrate bestimmt: $\lambda = \sqrt{D/k}$. Das Konzentrationsprofil von Bicoid im Embryo lässt sich experimentell bestimmen und die Konzentration fällt tatsächlich in guter Näherung exponentiell ab.

Den Transport über grosse Distanzen besorgt ein anderer Mechanismus, die *Konvektion*, d. h. der Materietransport mit einer Strömung (kollektive Bewegung). Diese werden wir im Rahmen der Nichtgleichgewichtsphänomene behandeln.

5.3.2 Diffusionskonstante und Einsteinbeziehung

Wenn wir die Diffusionskonstante betrachten gibt es eine direkte Art sie zu interpretieren, nämlich als Produkt der Teilchengeschwindigkeit und dem mittleren Abstand zwischen zwei Stössen. Die Geschwindigkeit der Teilchen zwischen den Stössen ist $v = \delta x / \delta t$ und δx ist die mittlere Strecke zwischen zwei Stössen, wodurch sich direkt $D = v \delta x$ ergibt. Die mittlere Distanz, die ein Teilchen zwischen zwei Stössen zurücklegt kann mit molekular-kinetischen Methoden ebenfalls berechnet werden. Man nennt diese Distanz *mittlere freie Weglänge* und bezeichnet

sie auch häufig mit ℓ .



Die mittlere freie Weglänge ist umso kleiner je mehr Fläche ein Molekül den anderen Molekülen zum Stoss anbieten kann, und sie ist ebenfalls umso kleiner je grösser die Teilchendichte im Gas ist:

$$\ell \propto \frac{1}{\text{Fläche}} \frac{1}{\text{Dichte}} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2(N/V)}$$

d ist der Moleküldurchmesser, und N/V die Anzahl Teilchen N im Volumen V . Für Sauerstoff findet man $d = 2.9 \times 10^{-10}$ m, die Teilchendichte bei Raumtemperatur lässt sich aus der Zustandsgleichung berechnen (1 Mol bei 0° C nimmt ein Volumen von 22.4 l ein), $N/V = 2.7 \times 10^{25}$ m^{-3} , und man erhält damit $\ell = 0.1 \mu\text{m}$. Bei einer mittleren Geschwindigkeit von $\bar{v} = 445$ m/s (Abbildung 5.2) ergibt sich als mittlere Kollisionsrate (das Inverse der Zeit zwischen zwei Stößen $= \bar{v}/\lambda$) 4.5×10^9 s^{-1} . Das heisst die Diffusion führt aufgrund der vielen Stösse zu sehr langen und verschlungenen Pfaden um eine relativ kurze Strecke zu überwinden. Dies passiert zum Beispiel auch in der Sonne, wo das Licht, das in den Kernreaktionen frei wird im Inneren der Sonne sehr viel gestreut wird, so dass es mehr als eine Million Jahre dauert, bis es die Oberfläche der Sonne erreicht!

Eine andere Betrachtungsweise der Natur der Diffusionskonstanten geht auf Einstein zurück (für diese Arbeit hat ihm die Mathematisch Naturwissenschaftliche Fakultät der Universität Zürich den Dokortitel verliehen). Nehmen wir ein Teilchen auf einem Random walk, wobei dieser nicht im Vakuum sondern in einem Stoff stattfinden soll. Dann spürt das Teilchen eine Reibungskraft, also auf jedem Schritt des Pfades muss Arbeit geleistet werden. Die Reibung muss durch die viskose Reibung beschrieben werden, da die Teilchen sehr klein sind und wir gesehen haben, dass bei solch kleinen Teilchen sozusagen unabhängig vom Stoff und der Geschwindigkeit der Teilchen die Reynolds-Zahl sehr klein ist, also viskose Reibung überwiegt. Dann ist die geleistete Arbeit pro Schritt des Random Walk:

$$\Delta W = f v \delta x$$

Hier ist f der Reibungskoeffizient und wir brauchen uns nicht um die Vektorpfeile zu kümmern, da die Reibung immer der Bewegung entgegen steht. Wenn wir für $v \delta x = D$ die Definition der Diffusionskonstanten einsetzen, erhalten wir eine Beziehung zwischen der geleisteten Arbeit pro Schritt und der Diffusionskonstanten. Diese geleistete Arbeit wird durch die thermische Energie übernommen. Die Diffusion wird also direkt von der thermischen Bewegung angetrieben. Das

heisst, $\Delta W = k_B T = fD$, womit wir für die Diffusionskonstante die (Einstein-)Beziehung gefunden haben:

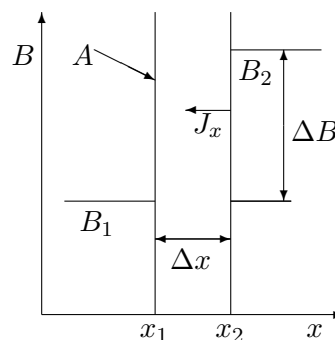
$$D = \frac{k_B T}{f} = \mu k_B T \quad (5.4)$$

Hier haben wir die Mobilität $\mu = 1/f$ eingeführt, die beschreibt wie schnell ein der Reibung unterworfenen Teilchen bei gegebener Kraft werden kann. Damit können wir wesentliche Aspekte der Diffusion von verschiedenartigen Teilchen direkt verstehen. Wenn wir das Teilchen als Kugel betrachten, kennen wir den Reibungskoeffizienten $f = 6\pi\eta r$, wobei r der Radius der Kugel ist. Das heisst, je grösser ein Teilchen ist, desto kleiner wird die Diffusionskonstante. Eine Stahlkugel auf dem Tisch diffundiert ja auch nicht herum! Auf der anderen Seite, je höher die Temperatur, desto höher die Diffusionskonstante. Das macht Sinn, da wir ja gesehen haben, dass die Temperatur der 'Antrieb' der Diffusion ist. Hierbei ist aber zu beachten, dass die Viskosität des Materials in dem die Substanz diffundiert ebenfalls von der Temperatur abhängen wird. Diese geht in den Reibungskoeffizienten ein und wird so die Diffusionskonstante auch beeinflussen. Wir werden die Temperatur-Abhängigkeit der Viskosität im nächsten Kapitel behandeln und dann auf die Temperatur-Abhängigkeit der Diffusionskonstanten zurückkommen.

5.3.3 Allgemeine Transportphänomene

Durch die Stösse unter den Molekülen eines Gases oder einer Flüssigkeit kann Energie und Impuls ausgetauscht werden und damit auch - die beteiligten Moleküle bewegen sich ja - transportiert werden. Der *Transport von Impuls* ist uns beim Newton'schen Reibungsgesetz, das für die *innere Reibung* von Flüssigkeiten und Gasen gilt, schon begegnet. Der *Transport von Energie* wird *Wärmeleitung* genannt, der *Transport von Masse* *Diffusion*. Sind die stossenden Objekte geladen, so kann neben Masse auch *Ladung* transportiert werden, wir beobachten einen *elektrischen Strom*.

Die Ausgangssituation ist in allen Fällen in etwa die gleiche. Für ein Intervall Δx (gedacht oder wirklich existierend wie bei einer Membran) findet man einen Unterschied ΔB in einer physikalischen Grösse B , d. h. der Gradient $\Delta B/\Delta x$ (oder die Ableitung dB/dx bei sehr schmalen Intervallen) ist von Null verschieden. Dies führt zu einem Strom J_x von der Seite, wo B grösser ist zu der Seite, wo B kleiner ist. Der Strom ist umso grösser, je grösser die Differenz ΔB ist, und auch je grösser die durchströmte Fläche A ist.



$$J_x \propto -A\Delta B \quad \Rightarrow \quad \text{Stromdichte} \equiv \frac{\text{Strom}}{\text{Volumen}} = j_x \equiv \frac{J_x}{A\Delta x} \propto -\frac{\Delta B}{\Delta x}$$

Die grundlegende Beziehung für die Stromdichte bei Transportphänomenen lautet also, wenn wir den Übergang vom Differenzen- zum Differentialquotienten machen:

$$j_x = -K \cdot \frac{dB}{dx} \quad \text{oder drei - dimensional :} \quad \vec{j} = -K \cdot \text{grad } B$$

wobei K eine prozessspezifische Konstante ist.

Bevor wir die Grösse B und die dazugehörige Konstante für die erwähnten Prozesse identifizieren, müssen wir uns der Einschränkungen erinnern, unter denen wir die Transportgleichung hergeleitet haben. Wir haben nur einen Gradienten in einer Koordinatenrichtung betrachtet, d. h. einen eindimensionalen Strom $j_x(x)$. Im allgemeinen Fall findet man eine dreidimensionale Stromverteilung, und die Stromdichte und der Gradient sind Vektorgrössen (\vec{j}). Die Ableitungen werden dann zu partiellen Ableitungen. Ferner haben wir einen stationären, d. h. zeitunabhängigen Strom vorausgesetzt. Auch dies ist nicht notwendigerweise immer der Fall, es können in der Transportgleichung auch zeitabhängige Terme auftreten. Ferner beobachten wir wie bei allen durch zufällig verteilte Stösse vermittelten Prozessen Fluktuationen. Wir erinnern uns des Rauschens bei der elektrischen Leitung und der Brown'schen Bewegung bei der Diffusion.

Diffusion: Auf beiden Seiten der Schicht unterscheidet sich die *Konzentration* C (Anzahl Teilchen pro Volumeneinheit). Die Proportionalitätskonstante heisst *Diffusionskonstante* D .

Wärmeleitung: Auf beiden Seiten der Schicht unterscheidet sich die *Temperatur* T . Die Proportionalitätskonstante heisst *Wärmeleitfähigkeit* λ_W .

Elektrische Leitung: Auf beiden Seiten der Schicht unterscheidet sich die *Spannung* U_{el} . Die Proportionalitätskonstante heisst *elektrische Leitfähigkeit* σ .

Innere Reibung: Auf beiden Seiten der Schicht unterscheidet sich die *Geschwindigkeit* v . Die Proportionalitätskonstante heisst *Viskosität* η .

5.3.4 Wärmeleitung

Wärmeleitung ist der Prozess, bei dem ohne Arbeitsleistung ein System mit der Umgebung Energie austauscht. Bei den Stössen der Moleküle, z. B. mit der festen Gefässwand, wird kinetische Energie, die in der ungeordneten Molekularbewegung steckt, ausgetauscht, bis die mittleren Energien der Systemmoleküle und der Wandmoleküle gleich sind, d. h. bis thermisches Gleichgewicht zwischen der Wand und dem System erreicht ist. Wärme ist gerade diese übertragene, oder geleitete Energie. Die präzise physikalische Grösse ist die *Wärmestromdichte* j_W [Energie/m²s], die relevante Gleichung die Wärmeleitungsgleichung

$$j_{Wx} = -\lambda_W \frac{dT}{dx}$$

Die Wärmeleitfähigkeit λ_W ist wie die Diffusionskonstante proportional zur mittleren freien Weglänge ℓ und der mittleren Schnelligkeit $\langle v \rangle$, enthält aber auch die Dichte n der Moleküle, sowie die Boltzmann-Konstante k_B (da Energie $\approx k_B T$ transportiert wird),

$$\lambda_W \propto n k_B \langle v \rangle \lambda \quad \left(\lambda_W = \frac{1}{3} \lambda \langle v \rangle n \left(\frac{3}{2} k_B \right) \text{ für ideale Gase} \right) \quad \left[\frac{\text{Joule}}{\text{msK}} \right]$$

Wegen des Faktors n ist λ_W in Gasen viel kleiner als in Flüssigkeiten und festen Körpern. Da sowohl mittlere freie Weglänge wie mittlere Geschwindigkeit mit der Temperatur zunehmen, nimmt auch der Wärmeleitungskoeffizient zu mit der Temperatur. Für einige Stoffe sind Werte von λ_W in Tabelle 5.1 zusammengestellt.

Diamant	2320	Glas	1 – 2
Ag	407	Beton	1 – 2
Cu	384	trockene Erde	1 – 2
Al	220	Holz	≈ 0.1
Eisen	50 – 75	Wolle, Watte	≈ 0.04
rostfreier Stahl	≈ 15	Glaswolle	≈ 0.04
H ₂ O	0.6	Luft	0.026

Tabelle 5.1: Wärmeleitungskoeffizienten [J / msK] einiger Materialien bei $T = 300$ K.

Die gesamte Wärmemenge ΔQ , welche pro Zeiteinheit durch einen Querschnitt A einer Wand fließt, ergibt sich aus der Wärmestromdichte im stationären (zeitunabhängigen) Fall wie folgt

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = A j_W = -A \lambda_W \frac{\Delta T}{\Delta x} = \frac{T_i - T_a}{d} A \lambda_W$$

Im letzten Term ist angenommen, dass das Temperaturgefälle zwischen der Innentemperatur T_i und der Aussentemperatur T_a über der Wand (Dicke d) konstant ist. Diese Wärmemenge ist dann bei einem Gebäude der unerwünschte Wärmeverlust. Die Grösse $k_W = \lambda_W/d$ [Joule/m²sK] heisst Wärmedurchgangszahl oder kurz k -Wert der Wand. Ein typischer Wert für gut isolierte Häuser ist etwa $k_W \approx 0.3$. Da der Wärmefluss proportional zur Oberfläche ist, müssen Heiz- und Kühlkörper, d. h. allgemein Wärmeaustauscher, grosse Oberflächen haben. In Analogie zum Ohm'schen Gesetz beim elektrischen Strom und dem darin auftretenden elektrischen Widerstand ($I_{el} = U_{el}/R$, elektrischer Strom \equiv transportierte Ladungsmenge pro Zeiteinheit = Spannungsdifferenz geteilt durch den Widerstand) definiert man in der Wärmeleitung den *Wärmewiderstand* R_W ($R_W = 1/Ak_W$):

$$I_W = \frac{\Delta Q}{\Delta t} = \frac{T_1 - T_2}{R_W} \Leftrightarrow I_{el} = \frac{dQ}{dt} = \frac{U_{1el} - U_{2el}}{R}$$

Analogerweise sind Wärmewiderstände mehrerer Schichten hintereinander in Serie zu schalten zum Gesamtwiderstand

$$R_{tot} = \sum_i R_i = \frac{1}{A} \left(\frac{d_1}{\lambda_{W1}} + \frac{d_2}{\lambda_{W2}} + \dots + \frac{d_N}{\lambda_{WN}} \right)$$

und die Temperaturdifferenzen über die einzelnen Schichten lassen sich berechnen wie die Spannungsabfälle in einem Spannungsteiler. Diese sogenannten Kirchhoff'schen Regeln werden wir noch ausführlich diskutieren im Zusammenhang mit innerer Reibung in Kapitel 7 und elektrischen Strömen in Kapitel 9.

Wärme kann nicht nur mittels Stößen, d. h. bei direkter Berührung von zwei Systemen übertragen werden, sondern auch durch Strahlung. Jedes System, dessen Temperatur T nicht gleich Null ist, emittiert und absorbiert ständig elektromagnetische Strahlung, sogenannte Wärmestrahlung welche sich auch im Vakuum ausbreitet und Energie überträgt (z. B. Sonne \rightarrow Erde). Ist ein System mit seiner Umgebung im thermischen Gleichgewicht ($T_S = T_U$), so absorbiert es genau soviel Strahlungsenergie wie es emittiert.

5.3.5 Die Boltzmann-Verteilung

Wir wollen nun die obigen Resultate zur Diffusion, bzw. zur Beschreibung von Zufallsprozess auf das ideale Gas anwenden und uns dann eine verallgemeinerte Überlegung zu den Wahrscheinlichkeitsverteilungen von Prozessen mit thermischer Bewegung machen. Wir haben ja gerade gesehen, dass die thermische Bewegung der Antrieb dieser Zufallsprozesse ist.

Betrachten wir also als Zufallsvariable die Geschwindigkeitskomponente, z. B. v_x , eines Moleküls im idealen Gas. Bei jedem Stoss mit andern Molekülen ändert sich v_x nämlich *zufällig*, sie sollte also durch eine Gauss-Verteilung beschrieben werden. Wir erwarten also eine Normalverteilung

$$P(v_x)dv_x \propto \exp(-v_x^2/2\sigma^2)$$

für v_x , was auch experimentell bestätigt wird. Der Mittelwert $\langle v_x \rangle$ ist gleich Null, da keine Richtung ausgezeichnet ist. Aus demselben Grund sind die Komponenten v_y und v_z genau gleich verteilt und haben ebenfalls den Mittelwert $\overline{v_y} = \overline{v_z} = 0$. Ausserdem wissen wir, den Wert von $\sigma^2 = \langle v_x^2 \rangle$ aus unseren obigen betrachtungen zur Temperatur eines idealen Gases. Dabei war die mittlere kinetische Energie ja gerade proportional zur Temperatur, also ist $\langle v_x^2 \rangle = k_B T/m$. Wenn wir das in die Wahrscheinlichkeitsverteilung einsetzen erhalten wir:

$$P(v_x)dv_x \propto \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right)$$

Wenn wir betrachten, dass keine Richtung ausgezeichnet ist und die Beschreibung in v_x , v_y und v_z gleich sein muss, erhalten wir für die Verteilung der Geschwindigkeiten

$$P(\vec{v})d\vec{v} \propto \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) = \exp(-E_{kin}/(k_B T))$$

Das heisst, dass die Wahrscheinlichkeit eine kinetische Energie eines Teilchens zu finden, die höher ist als die mittlere kinetische Energie eine exponentiell sinkende Funktion ist, wobei $k_B T$ gerade die mittlere kinetische Energie ist. Dies ist auch für allgemeinere Prozesse gültig, wo thermische Bewegungen dafür verantwortlich sind, dass Abweichungen von der mittleren Energie möglich sind. Solche Abweichungen können weitreichende Konsequenzen haben, denn sie sind dafür verantwortlich, dass z.B. Wasser verdunsten kann. Ebenso sind es die schnelleren Kernbestandteile in der Sonne, welche die elektrische Abstossung überwinden können und dadurch mittels Kernfusion zur Energieproduktion der Sonne führen.

Als weiteres Beispiel betrachten wir die Abnahme des Luftdrucks mit der Höhe. Nach dem idealen Gasgesetz ist bei konstanter temperatur der Druck ja direkt durch die Teilchendichte gegeben, wir betrachten also jetzt nur die Dichte (oder Konzentration der Teilchen). Die Luftmoleküle haben ja eine bestimmte Masse, d.h. auch sie unterliegen der Erdanziehung. Diese Teilchen sind klein, sie fallen also mit viskoser Reibung mit der Endgeschwindigkeit $v = mg/f$, wobei f wieder der Reibungskoeffizient ist, m die Masse der Teilchen und g die Erdbeschleunigung. Damit ergibt sich ein teilchenstrom nach unten, $j_g = c \cdot v = c \cdot mg/f$. Damit ergibt sich eine grössere Konzentration in der Nähe der Erdoberfläche. Dieses Konzentrationsgefälle dc/dh führt zu einem Diffusionsstrom $j_D = -Ddc/dh = -k_B T/f \cdot dc/dh$ wenn wir die Einsteinbeziehung einsetzen. Damit der Druck, bzw. die Konzentration nicht ständig ändert müssen sich diese

beiden Teilchenströme gegenseitig aufheben $j_g = j_D$ oder $-k_B T/f \cdot dc/dh = c \cdot mg/f$, das heisst wir erhalten:

$$dc/dh = -c \frac{mg}{k_B T} \quad (5.5)$$

Wenn wir diese Gleichung lösen erhalten wir eine exponentielle Abnahme der Konzentration mit der Höhe $c(h) \propto \exp(-mgh/(k_B T))$. Der Druck wird ebenso mit der Höhe abnehmen, was wir mit einem empfindlichen Druckmesser im Hörsaal direkt gezeigt haben.

Diese Konzentrationsabhängigkeit ist auch gleich eine Abhängigkeit dafür auf der Höhe h ein Teilchen zu finden, also $p(h) \propto \exp(-mgh/(k_B T))$. Wenn wir betrachten, dass ein Molekül der Masse m eine zusätzliche Energie $\Delta E = mgh$ bekommen muss um nicht auf der Erdoberfläche, sondern in einer Höhe h zu sein, finden wir eine Abhängigkeit $p(\Delta E) \propto \exp(-\Delta/(k_B T))$.

Dies sieht der Beziehung für das ideale Gas sehr ähnlich und wir können ganz allgemein festhalten, dass die Wahrscheinlichkeit, dass ein energetisch ungünstiger Prozess auftritt durch das Verhältnis aus der Energiebarriere ΔE zur thermischen Energie $k_B T$ beschrieben ist. Die Wahrscheinlichkeit ist dann gegeben durch

$$p(\Delta E) \propto \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (5.6)$$

Dies ist die Boltzmann-Verteilung, die an verschiedenen Orten auftritt.

Als weiteres Beispiel können wir uns die Temperatur-Abhängigkeit der Diffusionskonstanten ansehen. Wir haben oben gesagt, dass ein wesentlicher Punkt dabei sein wird wie die Viskosität eines Materials von der Temperatur abhängt. Als wir die Viskosität mikroskopisch begründet haben, hatten wir die Überwindung einer Energiebarriere W_η der Bindung der jeweiligen Atome in benachbarten Schichten betrachtet. Die Wahrscheinlichkeit, dass diese Energiebarriere durch thermische Fluktuationen überwunden wird ist nach der Boltzmann-Verteilung gerade gegeben durch $p(W_\eta) \propto \exp(-W_\eta/(k_B T))$. Je höher diese Wahrscheinlichkeit ist, desto geringer wird die Viskosität des Stoffes sein, das heisst wir erwarten eine Abhängigkeit der Viskosität von $\eta \propto \exp(W_\eta/(k_B T))$ und weil die Diffusionskonstante umgekehrt proportional zur Viskosität ist eine Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstanten von

$$D(T) \propto k_B T \exp\left(-\frac{W_\eta}{k_B T}\right) \quad (5.7)$$

Hier haben wir die direkte Abhängigkeit der Diffusionskonstanten von der Temperatur aus dem letzten Kapitel auch gleich mitgenommen. Allerdings zeigt es sich, dass diese direkte Abhängigkeit in den meisten Fällen um ein Vielfaches langsamer ist als die indirekte über die Viskosität und die Boltzmann Verteilung, dass in guter Näherung gilt: $D(T) \propto \exp(-W_\eta/(k_B T))$.

5.3.6 Die Maxwell-Boltzmann Geschwindigkeitsverteilung

Bei der Diskussion der Zustandsgleichung eines idealen Gases verknüpften wir die molekular-kinetische Grösse $\langle v^2 \rangle$, bzw. die mittlere Energie eines Moleküls $m\langle v^2 \rangle/2$ mit der Temperatur des Gases. Da nur Mittelwerte vorkommen, spielt es keine Rolle, wie die gesamte Energie auf die verschiedenen Moleküle verteilt ist. Für verschiedene Prozesse, zum Beispiel für solche, die eine

minimale kinetische Energie der Moleküle benötigen, ist es wichtig zu wissen, welcher Bruchteil aller Moleküle eine Energie oberhalb dieser Schwellenenergie besitzt. Dies bedingt die Kenntnis der Geschwindigkeits- oder Energieverteilung. Die Verteilung der molekularen Schnelligkeit (Betrag der Geschwindigkeit $v = |\vec{v}| = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$) wird mathematisch beschrieben durch die *Maxwell-Boltzmann'sche Geschwindigkeitsverteilung*, die von James Clark Maxwell erstmals diskutiert wurde. Diese Verteilungsfunktion gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit in einem Gas bei der Temperatur T ein Molekül mit dem Geschwindigkeitsbetrag v gefunden wird.

Für die Herleitung macht man vorerst die Annahme, dass sich die Komponenten v_x , v_y und v_z eine Gauss'sche Wahrscheinlichkeitsverteilung um den Wert 0 herum haben. Daraus berechnet man die Wahrscheinlichkeitsverteilung des Betrages $|v|$ der Geschwindigkeit. Man erhält folgendes Resultat:

In einem Gas von N Molekülen bei der Temperatur T finden wir dN Moleküle in einem Schnelligkeitsintervall der Grösse dv (gelegen bei der Schnelligkeit v , d. h. zwischen v und $v + dv$)

$$\frac{dN}{dv} = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)$$

Betrachten wir nun die *Wahrscheinlichkeit*

$$P(v) = \frac{1}{N} \frac{dN}{dv}, \quad \int_0^\infty P(v) dv = 1$$

ein Molekül mit der Geschwindigkeit v zu finden

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

Die Wahrscheinlichkeit nimmt für kleine v quadratisch mit v zu, für grosse v nimmt sie exponentiell ab. Dazwischen liegt bei v_{max} ein Maximum. Die mittlere Schnelligkeit ist

$$\langle v \rangle = \int_0^\infty v P(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} > v_{max} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

Die Abbildungen 5.2 und 5.3 zeigen diese Verteilung für Sauerstoff bei 'Zimmertemperatur' ($T = 300$ K), für Sauerstoff bei verschiedenen Temperaturen, und für Wasserstoff, Helium und Sauerstoff bei Zimmertemperatur.

Die mittlere kinetische Translationsenergie eines Gasmoleküls fanden wir in unserer molekular-kinetischen Herleitung des Drucks zu

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

Bei Zimmertemperatur ($T \equiv 300$ K) entspricht dies einer Energie von etwa 6×10^{-21} Joule.

Die dazugehörige Geschwindigkeit $v_{rms} \equiv \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{3kT/2}$ ist aber beträchtlich, wie es uns die Abbildungen 5.2 und 5.3 zeigten. Weil die Maxwell-Boltzmann-Verteilung nicht symmetrisch

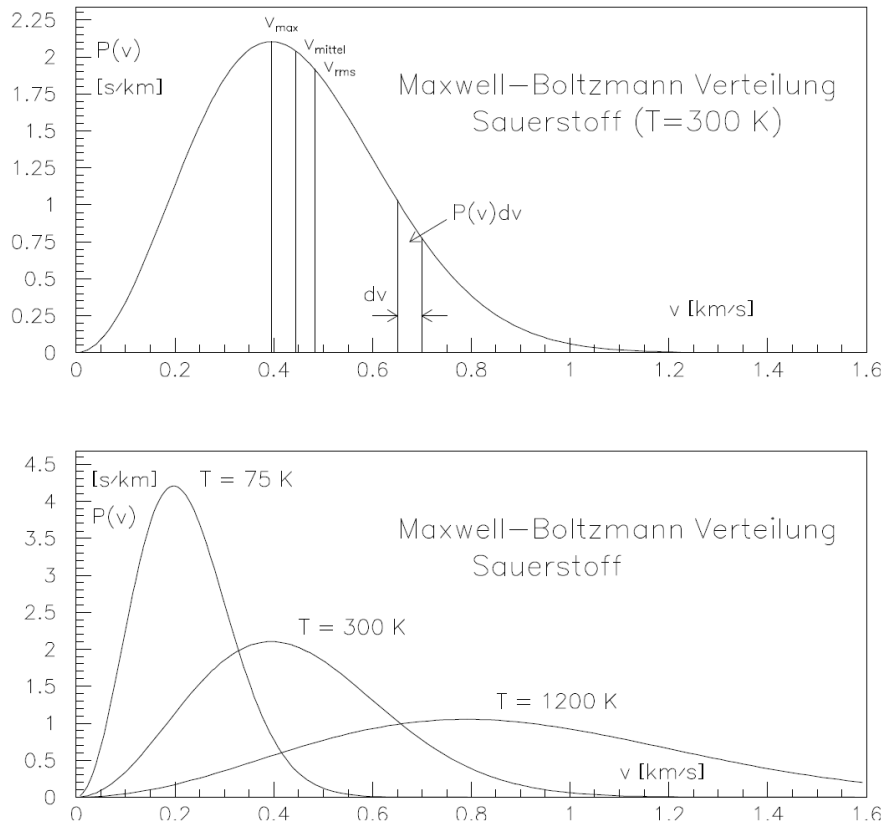


Abbildung 5.2: Oben: Maxwell-Boltzmann Verteilung für Sauerstoff bei Zimmertemperatur. $P(v)$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, ein Sauerstoffmolekül mit der Schnelligkeit v zu finden. Im gezeichneten Intervall dv (650 m/s bis 700 m/s) finden wir den Bruchteile $P(v)dv$ aller Moleküle, hier $(P(v) = 0.833 \text{ s/km}) \times (dv = 0.05 \text{ km/s}) = 4.2\%$. Die Fläche unter der Kurve ist normiert: $\int P(v)dv = 1$. v_{max} ist die Geschwindigkeit, bei der die Verteilung ihr Maximum hat, d. h. die häufigste Geschwindigkeit: $v_{max} = 1/\sqrt{\alpha} = 0.395 \text{ km/s}$ $[\alpha = m/(2k_B T) = (0.032 \text{ kg})/(2(8.31 \text{ Joule/K})(300 \text{ K})) = 6.418 \text{ s}^2/\text{km}^2]$. $v_{mittel} \equiv \langle v \rangle$ ist die mittlere Schnelligkeit: $\langle v \rangle = \int vP(v)dv = \sqrt{4/\pi\alpha} = 0.445 \text{ km/s}$. v_{rms} ist die Wurzel aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat: $v_{rms} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{3/2\alpha} = 0.483 \text{ km/s}$. Sowohl dN/dv wie $P(v)$ haben die Dimension $[\text{Geschwindigkeit}]^{-1} = [\text{s/m}]$. Multipliziert mit dv , einem beliebig gewählten oder speziell interessanten Geschwindigkeitsintervall, ergibt $(dN/dv)dv$ die Anzahl Moleküle (bei N_0 total vorhandenen) in diesem Intervall und $P(v)dv$ den Bruchteile der vorhandenen in diesem Intervall.

Unten: Maxwell-Boltzmann Verteilung für Sauerstoff bei drei verschiedenen Temperaturen.

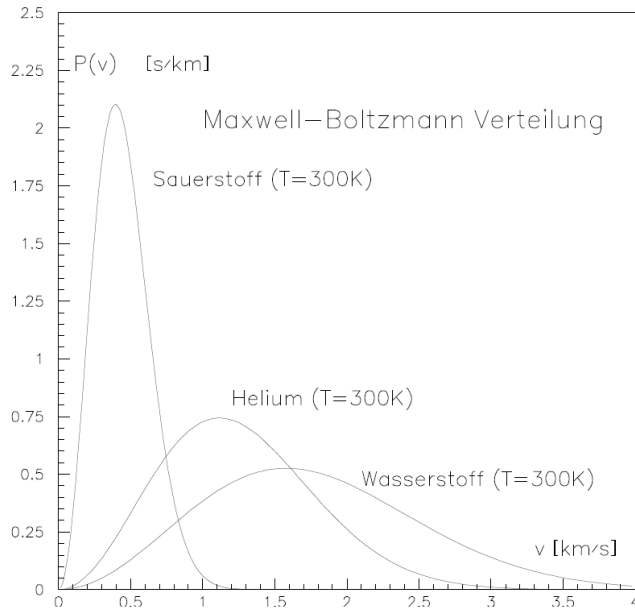


Abbildung 5.3: Oben: Maxwell-Boltzmann Verteilung für Wasserstoff, Helium und Sauerstoff bei Zimmertemperatur. Für Sauerstoff ($M = 32$ g) liegt die häufigste Geschwindigkeit bei $v_{max} = 1/\sqrt{\alpha} = 0.395$ km/s [$\alpha = m/(2k_B T)$], für Helium ($M = 4$ g) bei 1.117 km/s und für Wasserstoff ($M = 2$ g) bei 1.58 km/s.

um ihren Maximalwert ist, sondern gegen höhere Geschwindigkeiten lange Schwänze aufweist, sind v_{rms} und auch $\langle v \rangle$ grösser als die wahrscheinlichste Geschwindigkeit v_{max} . Tabelle 5.2 stellt die Werte für ein paar Gase zusammen und vergleicht sie mit der Schallgeschwindigkeit in dem entsprechenden Gas. Die Schallgeschwindigkeit ist kleiner als die mittlere Geschwindigkeit, aber stark mit dieser korreliert. Dies ist verständlich, da auch die Störung der lokalen Druck- und Dichteverhältnisse, die der Schallwelle entspricht, sich durch Stöße der einzelnen Moleküle untereinander ausbreitet. Die Welle kann sich nicht schneller als die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle ausbreiten, und sie breitet sich etwa um einen Faktor 1.5 langsamer aus, weil nicht alle Moleküle sich in der gleichen Richtung wie die Welle bewegen.

Gas	Molmasse [g]	v_{rms}	v_{Schall}
Wasserstoff	2.0	1920	1284
Helium (0° C)	4.0	1370	965
H ₂ O (134° C)	18.0	645	494
Stickstoff (0° C)	28.0	517	334
Sauerstoff (0° C)	32.0	483	316
CO ₂ (0° C)	44.0	412	259

Tabelle 5.2: Die aus dem Mittelwert der kinetischen Energie berechnete Molekülgeschwindigkeit v_{rms} im Vergleich zur Schallgeschwindigkeit v_{Schall} (in [m/s]).

5.4 Entropie und die Hauptsätze der Thermodynamik

Nachdem wir nun ausführlich die mikroskopische Beschreibung von thermischer Bewegung vorangetrieben haben, wollen wir uns wieder den makroskopischen Eigenschaften zuwenden. Die Betrachtungen die wir bisher angestellt haben, zusammen mit der Erhaltung der Energie, ergeben auf der makroskopischen Ebene die beiden Hauptsätze der Thermodynamik. Dabei werden

wir auch den Begriff der Entropie kennenlernen, den wir dann auch wieder mikroskopisch betrachten werden.

5.4.1 Arbeit, innere Energie und Wärme

Der erste Hauptsatz stellt die thermodynamische, makroskopische Form des Energieerhaltungssatzes dar. Er verknüpft die verschiedenen Formen der Energie, bzw. ihre Änderung. Dazu wird die Wärme Q als eine makroskopische Form von Energie eingeführt. Genauer gesagt ist die Wärme die Energieübertragung, die nicht mit Arbeitsleistung auf makroskopischer Skala verbunden ist. Q wird positiv angenommen, wenn dem betrachteten System Energie zugeführt wird.

Damit kann auch makroskopisch Energie weder erzeugt noch vernichtet werden, sondern nur von einer Form in eine andere umgewandelt werden.

Wir bezeichnen die totale (innere) Energie mit U , ihre Änderung mit ΔU . Sie kann verschiedene Anteile enthalten, z. B. die potentielle Energie von Oszillatoren, elektrische oder magnetische Feldenergie, sowie kinetische Energie. Bei dieser sind zwei Anteile zu unterscheiden, nämlich erstens die kinetische Energie der geordneten, kollektiven Bewegung, wenn sich das System als Ganzes bewegt (= makroskopische Bewegung), und zweitens die kinetische Energie der *ungeordneten* thermischen Molekularbewegung, welcher die Temperatur T zugeordnet wird.

Das System kann ebenfalls Energie aufnehmen oder abgeben, indem mechanische Arbeit geleistet wird. Zum Beispiel kann ein Gas komprimiert werden. Die geleistete Arbeit bezeichnen wir wie in der Mechanik mit W , wobei W als positiv definiert ist, falls die dem betrachteten System Energie zugeführt wird. Dabei schliessen wir auch chemische oder elektrische Arbeit ein.

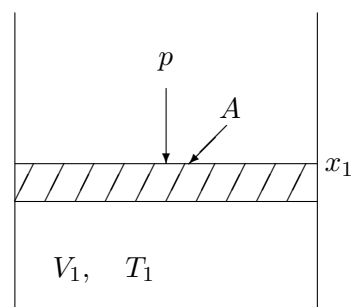
Damit wird der *erste Hauptsatz der Thermodynamik*:

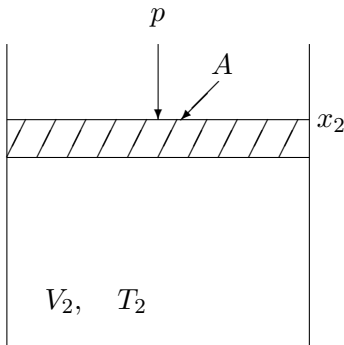
$$\Delta U = W + Q$$

Die Zunahme der inneren Energie eines Systems bei einem bestimmten Prozess ist gleich der Summe der während dem Prozess geleisteten Arbeit plus die zugeführte Wärme.

Beispiel:

Ein isobarer Prozess, bei dem durch Aufheizen das Volumen eines Mols eines idealen (eiatomigen) Gases unter einem beweglichen Kolben vergrössert wird, soll als erstes Beispiel dienen. Der Kontakt mit einem Körper auf höherer Temperatur kann für die Wärmezufuhr sorgen.





Da sich das Volumen ändert, und sich der Kolben verschiebt, wird mechanische Arbeit geleistet ($|\vec{F}| = \text{const.} = pA$, $-\vec{F} \parallel d\vec{r}$):

$$W = W_{1 \rightarrow 2} = \int_1^2 \vec{F} \cdot d\vec{r} = -pA\Delta x \quad W = -p\Delta V < 0$$

Wir bezeichnen mit W die Arbeit die dem System zugeführt wird. W ist also negativ, wenn das System gegen eine äussere Kraft expandiert so wie hier. W ist positiv, wenn das System durch eine externe Kraft komprimiert wird.

Da sich die Temperatur erhöht, ändert sich auch die innere Energie. Für ein ideales einatomiges Gas war die mittlere Energie eines Atoms $\langle E \rangle = \frac{3}{2}kT$, die totale innere Energie eines Mols deshalb N_0 mal $\langle E \rangle$, also

$$U = \frac{3}{2} R T \quad 1 \text{ Mol ideales Gas}$$

Damit wird die Änderung der inneren Energie in unserem Beispiel:

$$\Delta U = \frac{3}{2} R \Delta T > 0$$

Aus dem ersten Hauptsatz erhalten wir daraus die dem System zugeführte Wärme:

$$Q = \Delta U - W = \frac{3}{2} R \Delta T + p\Delta V$$

Man kann den ersten Hauptsatz in verschiedener Form in Worte kleiden:

- i) Energie kann nicht erzeugt und nicht vernichtet werden, sie ist erhalten.
- ii) Wärme ist eine Form von Energie.
- iii) Wenn ein System Arbeit leisten soll, muss sich die innere Energie ändern, oder es muss Wärme zugeführt werden.

5.4.2 Der Begriff der Entropie

Wie wir schon gesehen haben, treten in der Thermodynamik irreversible Prozesse auf, das heisst Prozesse bei denen eine Ablaufrichtung vorgegeben ist. Diese sind typischerweise mit der Dissipation von Energie, also der Entstehung von Wärme verbunden. Um die Beschreibung solcher irreversibler Prozesse zu quantifizieren wird der Begriff der Entropie eingeführt. Ursprünglich wurde diese als empirische, makroskopische Grösse eingeführt, die eng mit der Änderung der Wärme in einem Prozess verknüpft ist. Heute wird sie wie die Wärme selbst auch auf statistische Eigenschaften von einem System aus vielen Teilchen zurückgeführt. Genauer gesagt, ist die Entropie ein Mass für die Zahl der möglichen mikroskopischen Zustände des Systems die den gleichen makroskopischen Zustand haben. Die zentrale Aussage lautet dann: Ein System aus sehr vielen Teilchen nimmt mit der Zeit seinen wahrscheinlichsten Zustand ein.

Der zweite Hauptsatz definiert dadurch eine Richtung im Zeitablauf. Einen solchen Zeitablauf bei Zufallsprozessen haben wir ja schon bei der Diffusion gesehen, wo die Wahrscheinlichkeitsverteilung immer breiter wurde und sich ein ursprünglicher Unterschied in Konzentration langsam ausgeglichen hatte. Eine vergleichbare Entmischung findet nicht statt.

Um die Irreversibilität zu beschreiben sollte die Entropie den Anteil an Energie beschreiben, der nicht länger in Arbeit umgewandelt werden kann - darum wird sie auch direkt mit der Wärme verknüpft sein.

Die Entropieänderung ist wie folgt definiert:

$$dS := \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

Die Entropiedifferenz zwischen Anfangs- und Endzustand $S_2 - S_1$ lässt sich nur richtig berechnen, wenn die Zustandsänderung auf umkehrbare Schritte, aus reversiblen Weg über Quasigleichgewichtszustände verläuft (Q_{rev}).

Insbesondere ändert bei einem isolierten, adiabatischen und reversiblen Prozess ($\delta Q = 0$) die Entropie nicht.

Alle reversiblen Kreisprozesse können in kleine Teilstücke aus isothermen und adiabatischen Prozessen zerlegt werden.

Aus dem ersten Hauptsatz lässt sich ein allgemeiner Ausdruck für die Entropieänderung herleiten für den Fall, dass nur Volumenarbeit geleistet wird ($\delta W = pdV$), nämlich

$$dS \equiv \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T} \quad S_2 - S_1 = \int_1^2 \left(\frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T} \right)$$

Für ein ideales Gas lässt sich dies leicht umformen, mit $U = C_V T$ und $p/T = R/V$ nämlich zu

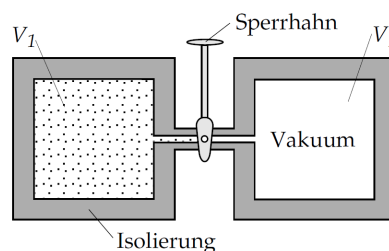
$$dS = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \quad S_2 - S_1 = \int_1^2 \left(C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \right) = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Sowohl eine Volumenvergrößerung wie eine Temperaturerhöhung lassen die Entropie anwachsen.

5.4.3 Mikroskopische Betrachtung: Entropie und Wahrscheinlichkeit

Beim sogenannten *Gay-Lussac'schen Überströmversuch* lässt man in einem Gedankenexperiment Gas in einem isolierten System von selbst vom einem Anfangsvolumen V_1 ins Endvolumen $V_1 + V_2$ strömen. Während des Überströmens befindet sich das System nicht im Gleichgewichtszustand, die Zustandsgleichungen gelten nicht. Bei idealen Gasen ist die innere Energie unabhängig von den Gefäßdimensionen. Da weder Arbeit geleistet, noch Wärme zugeführt wird, ändert sich die totale Energie und damit die Temperatur nicht.

Da die Entropie nur für reversible Prozesse definiert ist, muss zur Berechnung ihrer Änderung immer ein reversibler Weg von 1 nach 2 gewählt werden. Liegt ein irreversibler Übergang vor, so muss man sich dazu einen reversiblen Ersatzprozess ausdenken, welcher die gleichen Zustände verknüpft. Um die Entropieänderung beim irreversiblen Gay-Lussac'schen Versuch auszurechnen, bietet sich als reversibler Ersatz-Prozess eine isotherme Expansion unter Arbeitsleistung von V_1 auf $V_1 + V_2$ an.



Die Entropieänderung wird dann

$$\Delta S = S_2 - S_1 = Nk_B \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} > 0$$

Wir beobachten bei diesem Prozess also eine Entropiezunahme. Was bedeutet dies mikroskopisch?

Wir können die Wahrscheinlichkeit W dafür ausrechnen, dass alle Gasatome sich wieder im dem ursprünglichen Volumen einfinden. Die Wahrscheinlichkeit ein bestimmtes Atom im Volumen V_1 zu finden, ist proportional zum Anteil dieses Volumens am Gesamtvolumen, also proportional zu $V_1/(V_1 + V_2)$. Die Wahrscheinlichkeit, dass N Atome im Volumen V_1 sich befinden, ergibt sich aus dem Produkt der Einzelwahrscheinlichkeiten:

$$W = \left(\frac{V_1}{V_1 + V_2} \right)^N$$

Dieser sehr unwahrscheinliche Prozess würde makroskopisch zur umgekehrten Entropieänderung wie oben führen, die Entropie nähme ab:

$$\Delta S = Nk_B \cdot \ln \frac{V_1}{V_1 + V_2} = k_B \cdot \ln \left(\frac{V_1}{V_1 + V_2} \right)^N$$

Die Ausdrücke auf der rechten Seite der beiden Gleichungen sind identisch! Dies hat Boltzmann schon gemerkt, und gefolgert, dass

$$\Delta S = k \cdot \ln W$$

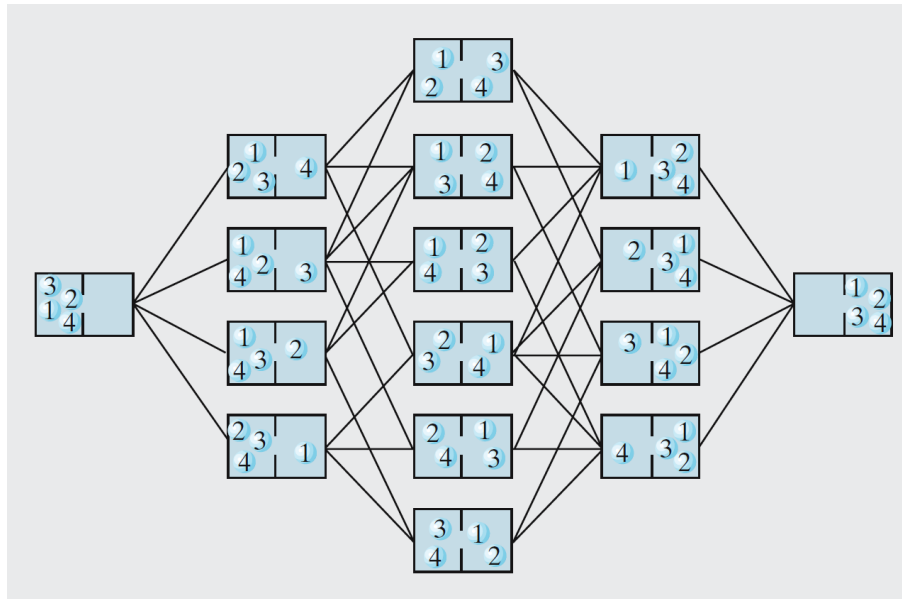


Abbildung 5.4: Illustration der Wahrscheinlichkeits-Interpretation der Entropie. Zufällig verteilte Teilchen in einem Behälter mit zwei Hälften sind mit grösserer Häufigkeit gleichverteilt. Bei vielen Teilchen nimmt die Wahrscheinlichkeit, dass alle Teilchen in einer Hälfte sind extrem stark ab.

Die Entropie ist proportional zum Logarithmus der mikroskopischen Wahrscheinlichkeit. Diese Erkenntnis ist so wichtig, dass sie auf den Grabstein von Boltzmann in Wien eingraviert wurde.

Wenn wir gerade ein Mol betrachten und für $V_1 = V_2$ ergibt sich

$$N = 6 \times 10^{23} \quad W = \frac{1}{2^N} = 10^{-1.8 \times 10^{23}}$$

eine wahnsinnig kleine Zahl. Anschaulich können wir uns die Wahrscheinlichkeitsargumentation besser mit wenigen Teilchen vorstellen, wie in Fig. 5.4.3. Auch schon bei nur vier Teilchen ist die Gleichverteilung viel wahrscheinlicher, da es sechs Möglichkeiten gibt die Teilchen je hälftig zu verteilen, aber nur je eine alle Teilchen in einer Hälfte zu haben.

Wir haben also die Aussage des zweiten Hauptsatzes, dass die Entropie bei irreversiblen Prozessen immer zunimmt, darauf zurückgeführt, dass der Prozess immer in die Richtung zum wahrscheinlicheren Zustandes verläuft.

Aus dieser Betrachtung der Wahrscheinlichkeit eines makroskopischen Zustandes der aus vielen Zufallsprozessen entstehen kann, haben wir auch gleich die Boltzmann-Verteilung, die wir oben gefunden hatten plausibel gemacht. Die Wahrscheinlichkeit eines Zustandes ist ja gerade durch die e hoch die Entropie geteilt durch k_B gegeben: $W \propto \exp(\Delta S/k_B)$. Über die Verknüpfung der Entropie mit der Wärme und den ersten Hauptsatz haben wir damit direkt die Boltzmann-Verteilung $W \propto \exp(-\Delta E/(k_B T))$ gefunden.

Wenn wir die Entropie ändern wollen, also die Wahrscheinlichkeiten der mikroskopischen Zustände ändern wollen, müssen wir Arbeit leisten. Die Boltzmann-Verteilung sagt uns wie diese Wahr-

scheinlichkeiten und die Arbeit zusammenhängen. Das heisst, Prozesse bei denen die Entropie geändert wird (bzw. die Entropie multipliziert mit der Temperatur) ergeben eine Gegenkraft auf die makroskopische Kraft die diese Arbeit ausführt. Wenn wir das obige Beispiel des in einem Gefäss eingesperrten Gases betrachten und dessen Volumen verkleinern, dann ändern sich die mikroskopischen Wahrscheinlichkeiten. Die (infinitesimale) Änderung der Entropie ist dann $dS = Nk_B \ln((V + dV)/V)$, wo N die Anzahl der Teilchen und V das um dV veränderte Volumen ist. Bei infinitesimalen Änderungen können wir den Logarithmus Taylor-entwickeln und erhalten für die Arbeit die geleistet werden muss: $dW = TdS = Nk_B T dV/V$. Für einen Kolben der Fläche A ist die Volumenänderung $dV = Adx$ wenn der Kolben um dx eingedrückt wird. Damit wird die geleistete Arbeit proportional zur Auslenkung $dW = TdS = Nk_B TA/V dx$ und damit assoziieren wir eine konstante Kraft, die durch die örtliche Ableitung der Arbeit gegeben ist:

$$F = dW/dx = Nk_B TA/V = pA$$

wenn wir den Druck aus dem idealen Gasgesetz $p = Nk_B T/V$ einsetzen. Die Kraft eines Gases, die der Kompression entgegenwirkt, ist also nur durch die Einengung der Möglichkeiten der Bewegung der Gasmoleküle gegeben und ein Beispiel für eine entropische Kraft. Solche spielen in der Polymerchemie und auch in der Biologie eine wichtige Rolle.

Wenn wir z.B. die Elastizität eines Gummi-Bandes betrachten, dann ist die Rückstellkraft durch die mit der Verlängerung der Kautschuk-Moleküle einhergehende erniedrigung der Entropie bestimmt. Wir werden das quantitativ im Kapitel Elastizitätslehre behandeln. Da die Federstärke des Gummis aber daher durch die thermische Bewegung der Moleküle kommt, heisst das dass diese Rückstell-Kraft stärker werden muss wenn wir die Temperatur erhöhen. Das haben wir in der Vorlesung gezeigt indem wir ein Gummi-Band erwärmt haben an dem ein Gewicht hing. Die stärkere Rückstellkraft hat dadurch das Gewicht nach oben gezogen. Diesen Prozess werden wir in Kap. 6.3. quantitativ behandeln nachdem wir uns überlegt haben woher die Elastizität eines Gummibandes eigentlich kommt.

Ein weiteres Beispiel für eine solche entropische Kraft ist die, die entsteht wenn zwei Kolloiden (Teilchen von etwa einem Mikrometer Grösse) in einer Lösung sind. Die ungeordneten Stösse der Lösungsteilchen führen wie wir schon gesehen haben zu einer Brown'schen Bewegung der Kolloide. Wenn sich die Kolloide sehr nahe kommen, dann gibt es weniger Stösse von Lösungsteilchen im Zwischenraum zwischen den Kolloiden. Das heisst die wahrscheinlicheren Stösse von Aussen führen zu einer weiteren Annäherung der Kolloide. Wenn man Kolloide in hoher Dichte in Lösung gibt, tritt zudem das Phänomen auf, dass die Anzahl der mikroskopischen Zustände der Brown'schen Bewegung grösser ist wenn sich die Kolloide auf regelmässigen Gitterplätzen befinden, als wenn sie alle eine ungeordnete Bewegung ausführen. In diesem Fall führt die Maximierung der Entropie also zu einer geordneten Anordnung der Kolloide, einem Kolloidkristall. Dieses Beispiel soll zeigen, dass die Entropie nicht wie üblicherweise gesagt wird ein Mass für die Unordnung im System ist, sondern wie wir uns oben überlegt haben ein Mass für die Wahrscheinlichkeit des Makrozustands. Wenn wir Zufalls-Prozesse betrachten ist dies normalerweise der gleichförmige Zustand, der mit Unordnung assoziiert ist, aber das muss nicht so sein!

5.5 Ergänzende Anwendungen:

5.5.1 Phasenübergänge

Bis jetzt genügt es mehr oder weniger bei einem einfachen Modellsystem zu bleiben, dem idealen Gas repräsentiert durch die in der Kiste eingesperrten Kugeln, um die Konzepte und Fragestellungen der Thermodynamik zu erläutern. Im idealen Gas vernachlässigen wir die interatomare Anziehung bei grossen Abständen. Die abstossende Wechselwirkung bei kleinen Abständen, sorgt dafür, dass bei den Stössen Energie und Impuls ausgetauscht werden kann. Ein realistischeres Model muss die Anziehung bei grossen Distanzen mit berücksichtigen. Was hat dies für Konsequenzen ?

Wenn wir Wasser als Modellsystem wählen, bei genügend hoher Temperatur als Dampf auch ein homogenes System von lauter gleichen Gasmolekülen, dann wird sofort klar, was die anziehende Wechselwirkung bewirkt. Wasser kommt in verschiedenen Aggregatzuständen vor, bei genügend tiefen Temperaturen finden wir eine kristalline Eisstruktur mit den Molekülen an festen Gitterplätzen, von denen sie sich nur geringfügig vibrierend auf kurze Distanzen entfernen. Die anziehenden Kräfte überwiegen, die Moleküle verhalten sich kooperativ, d. h. allen gemeinsam sind die Ausrichtung im Raum, die vorhersagbare Reaktion der Molekülketten auf äussere Kräfte und ähnliches.

Bei mittleren Temperaturen, in der Flüssigkeit, sind die anziehenden Kräfte der Moleküle stark genug, um sie aneinander zu binden, aber nicht notwendigerweise zu lokalisieren. Ein Molekül ist in der Flüssigkeit relativ frei beweglich. Bei hohen Temperaturen verhalten sich die Wassermoleküle weitgehend als unabhängige Individuen. In der Gasphase finden wir eine ungeordnete Bewegung, die Wechselwirkung ist klein ausser bei den Stössen, wenn sich die Moleküle zu nahe kommen. Die Moleküle legen zwischen den Stössen grosse Distanzen zurück und sind nicht lokalisiert.

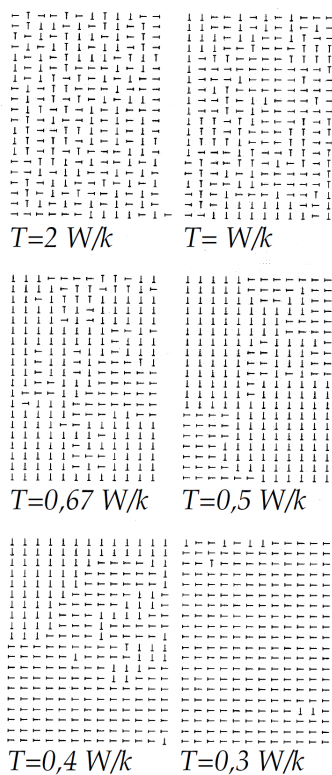
Wir finden in diesem homogenen System je nach Temperatur verschiedene *Phasen*, wie wir dies nennen wollen, die sich in ihrer Ordnung unterscheiden. Beim Erniedrigen der Temperatur finden Phasenübergänge zu Zuständen kleinerer räumlicher Unordnung statt, von dissipativen Zuständen zu kooperativen Zuständen.

Die uns allen bekannten Phasenübergänge in Wasser sind nur ein Beispiel für eine temperaturabhängige Änderung des Ordnungszustands. Die Ordnung wird durch einen entsprechenden Parameter charakterisiert, für den wir in Gasen z. B. die Lokalisierbarkeit wählen können. In anderen Materialien können dies andere Ordnungsparameter sein, wie uns ein paar **Beispiele für Phasenübergänge** zeigen sollen:

Kristallstruktur: Fliesst ein elektrischer Strom durch einen Stahldraht, so heizt sich dieser auf, wird rotglühend und dehnt sich dabei aus. Wird die Temperatur zu hoch, so fängt der Draht an zu fließen, die anziehenden Kräfte zwischen den Atomen genügen nicht mehr, um die Bindung aufrechtzuerhalten. Wird der Strom wieder abgeschaltet, so beobachtet man die folgende Sequenz: Abkühlen, das Leuchten klingt ab, der Draht zieht sich zusammen, bleibt dann für eine kurze Zeit bei fester Länge, leuchtet wieder kurz (allerdings schwächer) auf, kühlt weiter ab, wird dunkel und zieht sich auf seine ursprüngliche Länge

zusammen. Hier trat ein struktureller Phasenübergang auf. Der Draht gibt beim Abkühlen kontinuierlich Energie ab an die ihn umgebende Luft in Form von Wärmestrahlung. Dieser Energieverlust führt zum Zusammenziehen, kälter und dunkler Werden. Bei einer bestimmten Temperatur springt der Draht von einer kristallinen Konfiguration der Atome in eine andere, energetisch günstigere. Diese Anordnung ist bei tieferen Temperaturen die stabilere. Bei diesem Sprung wird Energie frei. Diese führt zum kurzen Aufleuchten. Während der Strukturänderung zieht sich der Draht nicht weiter zusammen.

Magnetisierung: Ni-Stäbe werden in ein Bad von verflüssigtem Stickstoff (Temperatur -70°C) eingetaucht. Im kalten Zustand verhalten sie sich wie Eisennadeln, sie werden von einem Stabmagneten angezogen, und man nennt diesen Zustand ferromagnetisch.



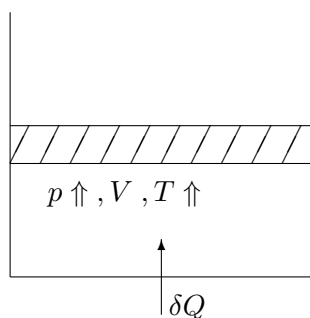
Wenn sich ohne Kühlung die Ni-Stäbe wieder erwärmen verlieren sie ihre magnetischen Eigenschaften. Der Ordnungsparameter ist bei diesem Phasenübergang die Magnetisierung. Die Ordnung besteht darin, dass wie im nebenstehenden Bild gezeigt, die atomaren magnetischen Dipole (Kompassnadeln ähnlich) sich mit abnehmender Temperatur zunehmend ausrichten, weil die gegenseitige magnetische Wechselwirkung die parallele Ausrichtung bevorzugt. Bei hoher Temperatur (in diesem Bild angegeben in der Einheit W/k , Wechselwirkungsenergie W dividiert durch die Boltzmann'sche Konstante k) sind die Zonen mit ausgerichteten Dipolen unabhängig voneinander und klein, bei tiefen Temperaturen grossflächig und füllen fast den ganzen Ausschnitt aus dem Kristall, der für die Computersimulation gewählt wurde.

Zusammenfassend lässt sich feststellen: tiefe Temperaturen \Leftrightarrow Ordnung – hohe Temperaturen \Leftrightarrow Unordnung. Der jeweilige Ordnungszustand ist eine Folge der inneren Wechselwirkung des Systems und charakteristisch für einen thermischen Gleichgewichtszustand eines abgeschlossenen Systems bei einer festen Temperatur. Bei ganz bestimmten Temperaturen ändert sich die Ordnung.

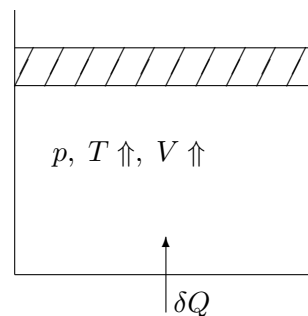
5.5.2 Spezifische Wärmen

Die für eine spezifische Temperaturerhöhung eines Stoffes notwendige Wärmemenge bezeichnet man als spezifische Wärme. Wir unterscheiden zwei Situationen:

Fester Kolben und konstantes Volumen:



Beweglicher Kolben und konstanter Druck:



Diejenige Wärmemenge, die man braucht um die Temperatur eines Mols gerade um 1 K zu erhöhen, nennt man Molwärme. Man unterscheidet je nachdem, welche der beiden Situationen auftritt, C_V , die spezifische Wärme bei konstantem Volumen, und C_p , die spezifische Wärme bei konstantem Druck und definiert diese Größen wie folgt:

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{V=\text{const.}} \equiv \frac{\delta Q_V}{dT} \quad C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{p=\text{const.}} \equiv \frac{\delta Q_p}{dT}$$

Aus dem ersten Hauptsatz folgt

$$\delta Q = dU \Rightarrow C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad \delta Q_p = dH \Rightarrow C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

C_p und C_V sind voneinander abhängig. Ihre Differenz lässt sich aus den thermischen und kalorischen Zustandsgleichungen bestimmen.

Für ein ideales Gas ist die innere Energie U unabhängig vom Druck und vom Volumen

$$U = E = N_0 \frac{f}{2} kT = \frac{f}{2} RT$$

Benützt man dazu noch die Zustandsgleichung $V = RT/p$, so findet man für die spezifischen Molwärmen

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{dU}{dT} = \frac{f}{2} R \quad C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{dU}{dT} + p \frac{dV}{dT} = \frac{f}{2} R + R = C_V + R$$

Für die innere Energie können wir somit auch schreiben $U = C_V T$. Für einatomige Gase ($f = 3$) folgt $C_V = (3/2)R = 12.47 \text{ J}/(\text{mol K})$, $C_p = (5/2)R = 20.78 \text{ J}/(\text{mol K})$. Das Verhältnis der spezifischen Wärmen ist somit $\kappa = (C_p/C_V) = (5/3)$. Für zweiatomige Gase ($f = 5$) erhalten wir $C_V = (5/2)R$, $C_p = (7/2)R$ und $\kappa = (7/5)$. Diese Werte werden durch das Experiment bestätigt, wie die Tabelle 5.3 zeigt.

Stoff	C_p	κ	Stoff	C_p	κ
He	20.8	1.660	H ₂	28.9	1.410
Ne	20.8	1.64	N ₂	29.2	1.404
A	20.7	1.668	O ₂	29.3	1.401
Kr	20.7	1.68	Cl ₂	33.85	1.355
Xe	20.8	1.66	Br ₂	37.78	1.32

Tabelle 5.3: Spezifische Wärmen verschiedener Gase bei $T = 298$ K (C_p in [Joule/(mol K)])

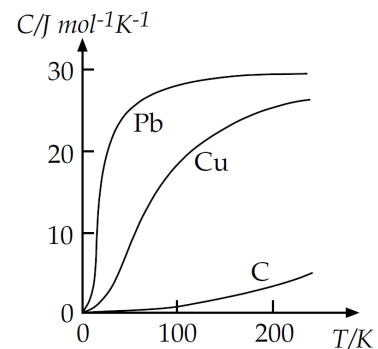
Die zu hohen Werte von C_p für Cl₂ und Br₂ deuten darauf hin, dass auch interne Schwingungen angeregt sind und die Moleküle somit nicht als starr angesehen werden können. Bemerkenswert ist ferner, dass bei allen zweiatomigen Gasen C_p von 29 J/(mol K) bei hohen Temperaturen auf 21 J/(mol K) bei tiefen Temperaturen absinkt. Dies ist ein quantenmechanischer Effekt, die Freiheitsgrade der Rotationsbewegung werden eingefroren.

In festen Körpern sind die Atome oder Ionen an Ruhelagen gebunden, um die sie Schwingungen ausführen. Sie verhalten sich näherungsweise wie dreidimensionale Oszillatoren. Die Anzahl thermodynamischer Freiheitsgrade fanden wir daher mit $f = 6$. Die innere Energie beträgt $U = 3RT$ und wegen der kleinen Kompressibilität fester Körper ist $C_p \approx C_V = 3R = 25$ J/(mol K). Dies ist die Regel von *Dulong-Petit*. Das Experiment zeigt, dass der Dulong-Petit'sche Wert nur bei genügend hohen Temperaturen erreicht wird. Mit fallender Temperatur sinkt C_p und zwar umso früher, je härter das Material ist (siehe Tabelle 5.4 und Abbildung 5.4). Diese Effekte wurden von Einstein auf Grund quantenmechanischer Überlegungen erklärt. Das Verhalten der spezifischen Wärmen bei tiefen Temperaturen ist eine direkte, makroskopische Demonstration für atomare, mikroskopische quantenmechanische Effekte.

Material	C_p	Material	C_p
Diamant	6.1	Al	24.4
Cu	24.5	Ag	25.5
Pb	26.8	Pt	25.9

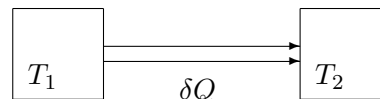
Tabelle 5.4: Spezifische Wärmen fester Körper bei $T = 298$ K (C_p in [J/(mol K)]).

Abbildung 5.5: Spezifische Wärme von Blei, Kupfer und Kohlenstoff (Diamant) bei tiefen Temperaturen.



5.5.3 Beispiel für einen irreversiblen Prozess: Temperatúrausgleich

Zwei Körper unterschiedlicher Temperatur werden in Wärmekontakt gebracht. Es fließt Wärme δQ vom Körper mit der höheren Temperatur T_1 zur niedrigeren Temperatur T_2 .



Im Gleichgewichtszustand herrscht überall die gleiche Temperatur, die *Mischtemperatur*. Die selbe Betrachtung gilt auch für das Mischen von zwei Flüssigkeiten mit ursprünglich unterschiedlicher Temperatur (kalte Milch im heißen Kaffee).

Die Entropieänderungen berechnen sich wie folgt:

$$dS_1 = \frac{-\delta Q}{T_1}, \quad dS_2 = \frac{\delta Q}{T_2} \quad dS_1 + dS_2 = \delta Q \left(-\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right) > 0$$

Wenn der Temperatúrausgleich zwischen zwei festen Körpern mit konstanten spezifischen Wärmen C_1 und C_2 stattfindet, und im Anfangszustand A die ν_1 Mole des Körpers 1 und die ν_2 Mole des Körpers 2 voneinander getrennt sind, lässt sich die Misch-Temperatur T_E nach dem Wärmekontakt im Endzustand E aus der Energieerhaltung berechnen (I. H.S.):

$$\begin{aligned} dU_1 &= -\delta Q & dU_2 &= \delta Q \\ -\nu_1 C_1 (T_E - T_1) &= \nu_2 C_2 (T_E - T_2) \\ \Rightarrow T_E &= \frac{T_1 + r T_2}{1 + r} & \left(r := \frac{\nu_2 C_2}{\nu_1 C_1} \right) \end{aligned}$$

Wollen wir die Entropieänderung berechnen, so müssen wir einen reversiblen Ersatzprozess erfinden. Wir wollen die beiden Körper von ihrer Anfangs- auf die Endtemperatur bringen, indem wir sie mit Reservoirs aller Zwischentemperaturen reversibel Wärme austauschen lassen. Dann gilt für Körper 1 (und analog für 2):

$$\frac{-\delta Q_{rev}(1)}{T} = \nu_1 C_1 \frac{-dT}{T} \Rightarrow S_{1E} - S_{1A} = \int_A^E \frac{-\delta Q_{rev}(1)}{T} = \nu_1 C_1 \ln \frac{T_1}{T_E} \quad \left(S_{2E} - S_{2A} = \nu_2 C_2 \ln \frac{T_E}{T_2} \right)$$

Die totale Entropieänderung ist die Summe der beiden

$$\Delta S = \nu_1 C_1 \ln \frac{T_1}{T_E} + \nu_2 C_2 \ln \frac{T_E}{T_2}$$

Im Spezialfall in dem die beiden Körper gleich sind ($r = 1$) wird

$$\Delta S = \nu_1 C_1 \ln \frac{T_1}{T_2}$$

Die Entropie nimmt also zu, wie das bei einem irreversiblen Prozess sein muss.

5.5.4 Umwandlungswärmen

Eine Zufuhr von Wärme muss nicht immer eine Temperaturerhöhung bewirken. Sie kann als latente Wärme gespeichert werden und dabei z. B. Verdampfen oder Schmelzen oder eine Strukturänderung, d. h. einen Phasenübergang bewirken. Dieser kann zu einer Energieänderung des Systems führen, ohne dass die Temperatur steigt. Dieses Phänomen ist uns schon bei den Phasenübergängen (z. B. beim erhitzten Stahldraht) begegnet. Hier sollen ein paar quantitative Überlegungen zu Wärmebilanzen bei Phasenübergängen angestellt werden.

Beispiel – Wasser: Die spezifischen Wärmen von flüssigem Wasser und Eis unterscheiden sich, wie Tabelle 5.5 zeigt. Um 1 kg Eis von -10°C in eine entsprechende Menge Flüssigkeit bei 15°C zu verwandeln, braucht man insgesamt eine Wärmemenge von 418 kJoule, nämlich 22.2 kJ für das Erwärmen des Eises von -10° auf 0°C , 62.9 kJ für das Erwärmen des Wassers von 0° auf 15°C , und 333 kJ für das Schmelzen. Mischt man Eis und Wasser, so wird beim Abkühlen des Wassers um 15° eine Wärmemenge von 62.9 kJ frei, von der 22.2 kJ für das Anheben der Eistemperatur benötigt wird. Die restlichen 40.6 kJ können für das Schmelzen verwendet werden. Es reicht gerade für $40.6/333\text{ kg} = 122\text{ g}$. Die Wärme, die zum Verdampfen von 1 kg benötigt wird, ist fünfmal grösser als diejenige, welche es braucht um das Wasser um 100° zu erhitzen. Beim Kondensieren wird daher auch fünfmal mehr Wärme frei als beim Abkühlen um 100° . Dies ist die Ursache für die Verbrennungen, die man im Kontakt mit Wasserdampf erleidet.

$C_V \text{ H}_2\text{O}$	[cal/(gK)]	[Joule/(kg K)]
Wasser	1.00	4186 (75.4)
Eis (-10°C)	0.53	2220 (40.0)
Umwandlungswärme	T [K]	[kJoule/kg]
Schmelzen	273	333 (60.3)
Verdampfen	373	2256 (40.6)

Tabelle 5.5: Spezifische Wärme und Umwandlungswärme von flüssigem Wasser und Eis (in Klammern in [Joule/(mol·kg)] bzw. in [kJoule/mol]).

Bei den betrachteten zweiphasigen Systemen (z.B. Dampf und Flüssigkeit gemischt, oder flüssig und fest) stellt man fest, dass der Druck p nur von der Temperatur und nicht vom Volumen abhängt.

Phasenübergänge lassen sich deshalb besser im (p,T) - Diagramm diskutieren, als im (p,V) - Diagramm.

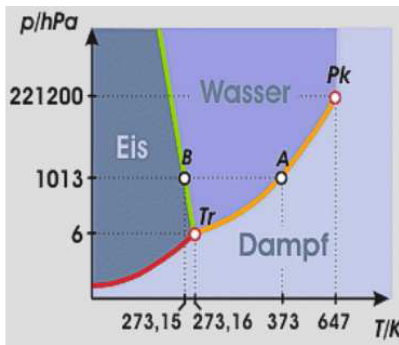
Wir haben:

Schmelzen: Koexistenz fest und flüssig beim Schmelzdruck $p_{Sch}(T)$

Sieden: Koexistenz flüssig und dampfförmig beim Dampfdruck $p_D(T)$

Sublimation: Koexistenz fest und dampfförmig bei Sublimationsdruck $p_{Sub}(T)$.

Mit p_{Sch}, p_D, p_{Sub} sind immer die Drucke im Gleichgewicht, die sogenannten Sättigungsdrucke, gemeint.

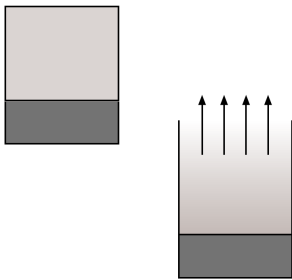


Das nebenstehende Diagramm zeigt das Phasendiagramm von Wasser. p_k bezeichnet den kritischen Druck. Die Punkte A und B sind die Schmelz- und Siedepunkte bei Normaldruck von 1 bar.

Drei Phasen können nur bei einer ganz bestimmten Temperatur und einem bestimmten Druck nebeneinander existieren. Es ist dies der Tripelpunkt mit $p = p_T$ und $T = T_T$. Für Wasser liegt er bei $p_T = 6.1$ mbar und der Temperatur $T_T = +0.01^\circ \text{C}$.

Im Gleichgewicht muss der Partialdruck des Dampfes über der Flüssigkeit gleich dem Dampfdruck $p_D(T)$ sein, und zwar unabhängig von einem möglichen Partialdruck p_0 anderer Gase. In einem abgeschlossenen System ist der Totaldruck somit $p = p_0 + p_D(T)$, wo p_0 der Druck anderer Gase (z. B. Luft) ist. Über einem offenen Gefäss diffundieren die Dampfmoleküle weg und müssen dauernd aus der Flüssigkeit ersetzt werden: die Flüssigkeit verdunstet.

Beim Verdunsten kühlt sich die Flüssigkeit ab (Abkühlung durch Schwitzen), weil es die schnellsten Moleküle sind, welche dabei weggehen. Die Abkühlung kann verstärkt werden durch das Abpumpen oder Wegblasen des Dampfes (z. B. durch Luftzug). Wird der Dampfdruck p_D einer Flüssigkeit durch Erhöhen der Temperatur vergrößert oder der Luftdruck p_0 z. B. durch Abpumpen verkleinert, bis



$$p_0 = p_D(T) = p_0(T_{siede})$$

so können sich gegen den auf der Flüssigkeit lastenden Druck im Innern Dampfblasen bilden, die Flüssigkeit siedet. Die Siedetemperatur hängt vom äusseren Luftdruck ab. Blasen, die beim Erwärmen von Wasser schon unterhalb der Siedetemperatur entstehen, stammen von gelösten Gasen.

In einem trockenen Raum in Abwesenheit von flüssigem Wasser ist der Partialdruck $p(T)$ des Wasserdampfes kleiner als der Dampfdruck $p_D(T)$. Der Quotient p/p_D heisst *relative Luftfeuchtigkeit* und wird meistens in Prozent angegeben. Da p_D mit der Temperatur stark zunimmt (siehe Tabelle 5.6), hängt die relative Luftfeuchtigkeit für eine bestimmte Dampfmenge pro Volumeneinheit von der Temperatur ab oder umgekehrt: kalte Luft enthält bei gegebener Luftfeuchtigkeit weniger Wasserdampf als warme. Kondensation des Wasserdampfes setzt ein, wenn die Luftfeuchtigkeit 100 % überschreitet, bzw. $p > p_D$ gilt wie z. B. an kalten Oberflächen.

Die Wärmemenge, die nötig ist, um ein Mol einer Substanz zu schmelzen, zu lösen oder zu verdampfen etc., nennt man molare Schmelz-, Lösungs- oder Verdampfungswärme L . Wie haben oben in unserem Wasserbeispiel schon Zahlenwerte benützt, allerdings für 1 kg und nicht für ein Mol. Für Wasser gilt $L_D = 40.7$ kJ/mol ($T = 100^\circ \text{C}$) und $L_{Sch} = 60.3$ kJ/mol ($T = 0^\circ \text{C}$). Man beobachtet im allgemeinen eine leichte Temperaturabhängigkeit.

Substanz	p_D [mbar]	Wasser			
		T [° C]	p_D [mbar]	T [° C]	p_D [mbar]
H ₂ O	23.3	0	6.1	100	1013
Ethylalkohol	58.8	10	12.3	110	1432
Methylalkohol	125	20	23.3	120	1985
Benzol	100	30	42.4	130	2700
Ethylether	586	40	73.7	150	4760
Hg	0.0016	50	123	170	7919
CO ₂	56560	60	199	190	12549
Ammoniak	8350	70	311	300	82894
Propan	8270	80	473	350	165330
Butan	2070	90	701		

Tabelle 5.6: Sättigungsdampfdrucke einiger Flüssigkeiten bei $T = 20^\circ$ C und für Wasser bei verschiedenen Temperaturen.

Die Dampfdruckkurve $p_D(t)$ entspricht dem Koexistenzgebiet flüssig - gas, wie dies von der van der Waalsgleichung beschrieben wird (siehe Kapitel über Zustandsgleichungen).

Die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks ist durch die sogenannte *Clausius-Clapeyron-Gleichung* gegeben, die hier ohne Herleitung zitiert wird.

$$\frac{dp_D}{dT} = \frac{L_D}{T(V_D - V_{Fl})}$$

Der Dampfdruck nimmt mit der Temperatur zu, da mit $V_D > V_{Fl}$ auch $dp_D/dT > 0$ gilt. Mit dieser Differentialgleichung ist der Dampfdruck in Funktion der Temperatur im Prinzip bestimmt. Die Gleichung gilt zwischen dem Tripelpunkt (T_T) und dem kritischen Punkt (T_K). Die Gleichung kann nicht einfach integriert werden, da die Verdampfungswärme L_D mit höherer Temperatur abnimmt. Bei T_K verschwindet L_D schliesslich vollständig.

Für den Schmelzdruck gilt

$$\frac{dp_{Sch}}{dT} = \frac{L_{Sch}}{T(V_2 - V_1)}$$

wobei V_2 das Molvolumen von Wasser, V_1 dasjenige von Eis ist. Mit wachsendem Druck sinkt deshalb die Schmelztemperatur von Wasser, denn mit $V_1 > V_2$ ist $dp_{Sch}/dT < 0$. Das Phasendiagramm haben wir oben schon gesehen. Für die meisten Stoffe ist es aber umgekehrt. Es gilt $V_1 < V_2$, und damit steigt die Schmelzdruckkurve vom Tripelpunkt aus an.

Experimentelle Beispiele: Ein Träger aus Eis hält einen an einem dünnen Draht aufgehängten Gewichtsstein in der Höhe. An der Druckstelle des Drahts schmilzt das Eis schneller (unter Druck erniedrigt sich die Schmelztemperatur) und der Draht frisst sich in kurzer Zeit durch den Block.

Flüssiger Stickstoff siedet, wenn man ihn in Kontakt mit einer warmen Glasschale bringt. Der an der Grenzfläche zum wärmeren Medium entstehende Dampf erniedrigt den Wärmekontakt und verzögert das Sieden. Es kommt zu der typischen Tropfenbildung, die vom heissen Wasser auf der Herdplatte her bekannt ist. Legt man festes Trockeneis auf eine Oberfläche, dann findet direkt ein Übergang vom festen in den gasförmigen Zustand statt. Es entsteht wieder eine den Wärmekontakt erniedrigende Dampfsperre, die dann den Verdampfungsvorgang abbremst, was wieder neuen Wärmekontakt erlaubt. Die resultierende, sehr schnelle Auf- und Abbewegung produziert ein starkes akustisches Signal.

5.5.5 Reale Gase: van der Waals-Gleichung

Die Zustandsgleichung für ideale Gase gibt das Verhalten realer Gase bei sehr hohen Drucken bzw. tiefen Temperaturen ganz falsch wieder. Die Voraussetzung, dass die gegenseitige Wechselwirkung der Moleküle vernachlässigt werden kann, ist nur bei kleinen Drucken, und grossen Volumina gültig. Werden die Gase stark komprimiert, wird die Distanz zwischen den Molekülen also kleiner, spüren dies den Einfluss ihrer Nachbarn. Sie spüren die sogenannten kohäsiven Kräfte. Wenn diese zu stark werden kann sich der Aggregatzustand ändern, das Gas kann sich verflüssigen.

Im Kontakt mit seiner flüssigen Phase hat ein Gas ferner einen vom Volumen unabhängigen Druck, für Dämpfe ist p in weiten Bereichen nur eine Funktion der Temperatur. Wird das Volumen verringert, so kondensiert ein Teil des Dampfes zu Flüssigkeit, so dass die Dichte und damit der Druck konstant bleibt (Abbildung 5.5). Da die Moleküle sich auch nicht beliebig nahe kommen können, gibt es auch ein minimales Volumen, das das Gas einnehmen kann. Nennen wir das Minimalvolumen b so ist das mit zunehmender Temperatur zur Verfügung stehende, effektive Volumen $V_{eff} = V - b$. Die anziehenden Kräfte bewirken, dass ein Teil der totalen Energie in potentielle Energie verwandelt wird. Es steht daher nicht mehr die gleiche kinetische Energie zur Verfügung, die durch Stösse an der Wand einen Druck erzeugt. Bei gleichem Volumen braucht es weniger Kraft, um mit einem Kolben ein Gas zusammenzudrücken, da die Kohäsion hilft, d. h. $p_{eff} = p_{Gas,Wand} + p_K$. Der Kohäsionsdruck p_K ist proportional zur Anzahl Moleküle pro Volumeneinheit (d. h. der Dichte) im Quadrat, da je n Moleküle mit $n - 1$ Nachbarn wechselwirken ($n(n - 1) \approx n^2$ für $n \rightarrow \infty$). Die Dichte wiederum ist proportional zu $1/V$, d. h. $p_K \propto 1/V^2$.

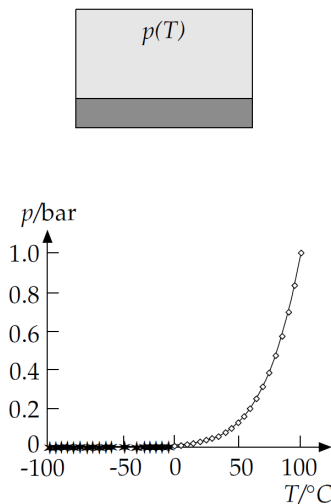


Abbildung 5.6: Dampfdruckkurve von Wasser: Messpunkte: Kreise - Wasser, Sterne - Eis.

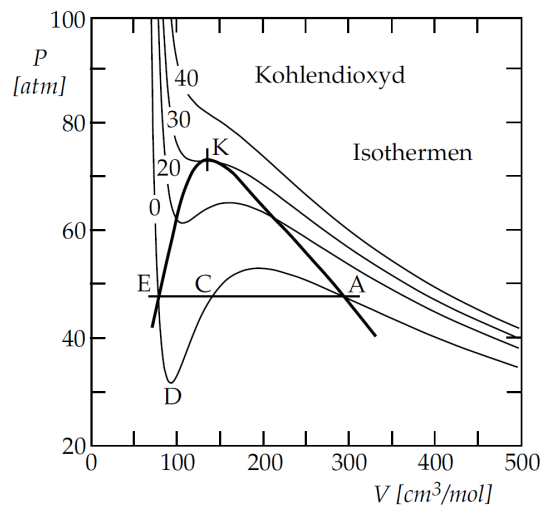


Abbildung 5.7: Isothermen der Van der Waals'schen Zustandsgleichung für Kohlendioxid in (p,V) -Diagramm. ($[p] = \text{atm}$, $[V] = \text{cm}^3/\text{Mol}$)

Die sogenannte *Van der Waals'sche Zustandsgleichung* für 1 Mol Substanz lautet dann

$$(V - b) \left(p + \frac{a}{V^2} \right) = RT$$

Die Isothermen für Kohlendioxid sind in Abbildung 5.6 wiedergegeben. Innerhalb der Dampf- und Flüssigkeitszone (*Koexistenzzone* = das Gebiet unterhalb einer Linie $E \rightarrow K \rightarrow A$ in Abbildung 5.6) muss die ein Maximum und ein Minimum durchlaufende Kurve der Van der Waals Gleichung durch ein Geradenstück $p = p_D(T)$ ersetzt werden. Die Lage der Gerade ist durch die Bedingung festgelegt, dass die Flächen zwischen der Geraden und der Isotherme unterhalb der Geraden (ECD), und oberhalb der Geraden (CAB) gleich sind (dies folgt aus dem zweiten Hauptsatz). Der Dampfdruck p_D ist dann unabhängig vom Volumen.

Innerhalb des Koexistenzgebiets stellt das Verhältnis $\overline{EC}/\overline{EA}$ bzw. $\overline{CA}/\overline{EA}$ den relativen Massenanteil des Dampfes und der Flüssigkeit an der Gesamtmenge dar.

Oberhalb des kritischen Punktes K , bei dem Maximum und Minimum gerade zusammenfallen und die Kurve einen Wendepunkt hat, kann das Gas durch keinen noch so hohen Druck mehr verflüssigt werden. Die Temperatur, zu der diese Isotherme gehört, nennt man die kritische Temperatur T_K . Der Wendepunkt an der Stelle V_K, p_K mit horizontaler Wendetangente heisst der kritische Punkt.

Zur Verflüssigung muss ein Gas unter die kritische Temperatur abgekühlt werden. Verkleinert man dann das Volumen, so steigt zunächst der Druck, bis Verflüssigung eintritt. Bei konstanter Temperatur bleibt anschliessend der Druck konstant über den ganzen Koexistenzbereich. Es erscheint dabei eine Grenzfläche Dampf-Flüssigkeit und das Gesamtvolumen nimmt ab, bis nur noch Flüssigkeit vorhanden ist. Eine weitere Volumenverkleinerung erfordert dann enorme Drucke.

Die Van der Waals Gleichung beschreibt ein reales Gas nur näherungsweise. Trotzdem erklärt sie die wesentlichen Elemente des Verhaltens realer Gase. Für hohe Temperaturen führt die Van der Waals Gleichung zu fast den gleichen Resultaten wie die Zustandsgleichung für ideale Gase. Die ideale Gasgleichung kann aber keine Verflüssigung beschreiben.

5.6 Nichtgleichgewichts-Prozesse

Viele Prozesse, die wir bisher betrachtet haben waren Gleichgewichts-Prozesse. Bei diesen wird nicht ständig Materie oder Energie zugefügt. Damit unterliegen sie direkt dem 2. Hauptsatz und streben immer dem wahrscheinlichsten Zustand zu. Dies ist nicht mehr unbedingt der Fall wenn man ständig Energie zuführt. Das Musterbeispiel für einen solchen Nicht-Gleichgewichtsprozess ist das Leben, bei dem wir ständig Nahrung zu uns nehmen müssen um zu überleben. Damit sind lebende Systeme auch nicht dem 2. Hauptsatz unterworfen. Die häufig gemachte Aussage, dass durch Zufallsprozesse aufgrund der Entropie-Maximierung kein hinreichend komplexes System entstehen kann das als lebendig gilt ist damit hinfällig. Wir wollen uns als illustration davon zwei Nicht-Gleichgewichtsprozesse anschauen bei denen durch ständige Energiezufuhr Muster entstehen, welche einer niedrigeren Entropie entsprechen, als ein homogen gemischtes System.

5.6.1 Konvektion

Wenn man eine dünne Schicht einer Flüssigkeit von unten erhitzt, wird sich ein Temperaturgefälle einstellen, zwischen unten warmer und oben kalter Flüssigkeit. Wenn dieser Unterschied bei gege-

Gas	a [$10^5 \text{ atm cm}^6 / \text{mol}^2$]	b [cm^3 / mol]	Molvolumen flüssig [cm^3]
He	0.34	23.7	26.7
Ne	2.1	17.1	16.7
Xe	42	51.0	37.1
H ₂ O	2.44	26.6	28.7
O ₂	13.6	31.8	28.1
CO ₂	35.9	42.7	40.0
Hg	80.9	17.0	14.8
H ₂ O	54.6	30.5	18.0

Tabelle 5.7: Gemessene Van der Waals'sche Konstanten pro Mol

Gase	Gemessen			Berechnet aus a, b :		
	V_K [cm^3]	p_K [atm]	T_K [K]	V_K [cm^3]	p_K [atm]	T_K [K]
He	57.5	2.26	5.3	71.1	2.24	5.17
Ne	41.6	25.9	44.5	51.3	26.5	44.4
Xe	113.3	58.2	289.8	153	58.6	291
H ₂ O	47.0	217.7	647.2	91.5	217.0	645
CO ₂	95.6	73	304.3	128.1	72.7	303

Tabelle 5.8: Vergleich experimenteller und berechneter kritischer Daten

bener Schicht eine bestimmte Grösse überschreitet, bilden sich in der Flüssigkeit Strömungsmuster aus die ein regelmässiges Muster bilden. Bei einer Schicht Öl in einer Bratpfanne lässt sich das in der Küche einfach beobachten, wir haben das in der Vorlesung an einer mit Aluminium Spänen durchsetzten Flüssigkeit gezeigt. Dieses Muster bildet Zellformen, die auch Rayleigh-Benard Zellen genannt werden. Die Strömungen, welche auftreten nennt man auch Konvektion. Es sind solche Ströme die Moleküle über makroskopische Distanzen transportieren. Zum Beispiel wenn man eine Flasche mit Parfüm an einem Ende des Zimmers öffnet und nach einigen Minuten das Parfüm am anderen Ende riecht, so sind die ätherischen Moleküle über Konvektionsströme der Luft transportiert worden (und nicht über Diffusion wie häufig behauptet wird).

Diese Instabilität wollen wir uns genauer ansehen und ein quantitatives Kriterium für ihr Auftreten herleiten. Dazu nehmen wir ein kleines Volumen der Flüssigkeit in der Nähe der Heizplatte. Da dieses wärmer ist als die Umgebung dehnt es sich leicht aus, wird also leichter. Genauer gesagt ändert sich die Dichte ρ des Materials beschrieben durch den thermischen Ausdehnungskoeffizienten α : $\rho(T + \Delta T) = \rho(T)(1 - \alpha \cdot \Delta T)$. Der Auftrieb auf ein solches Volumen ist dann gegeben durch $F_A = \Delta\rho Vg$, wobei V das betrachtete Volumen ist (für eine Kugel mit Radius R haben wir $V = 4\pi R^3/3$). Der Dichteunterschied $\Delta\rho$ ist gerade durch die thermische Ausdehnung gegeben: $\Delta\rho = \rho\Delta T/d \cdot dz$. Hier ist ΔT der Temperaturunterschied über die gesamte Schichtdicke d und dz ist ein kleines Höhenunterschied in der Flüssigkeit. Damit würde dieses kleine Volumen mit einer Kraft $F_A = \rho\Delta T/d4\pi R^3/3 \cdot g \cdot dz$ nach oben beschleunigt werden und in die kältere Schicht gelangen. Allerdings wird das Volumen auch gebremst durch viskose Reibung. Diese ist gegeben durch (wir betrachten ein kugelförmiges Volumen) $F_R = 6\pi\eta Rv$, wobei v die Geschwindigkeit des steigenden Volumens ist. Wenn die beiden Kräfte, Auftrieb und Reibung gleich sind, können wir uns die Zeit ausrechnen, die ein Volumen benötigt um die Dicke zu

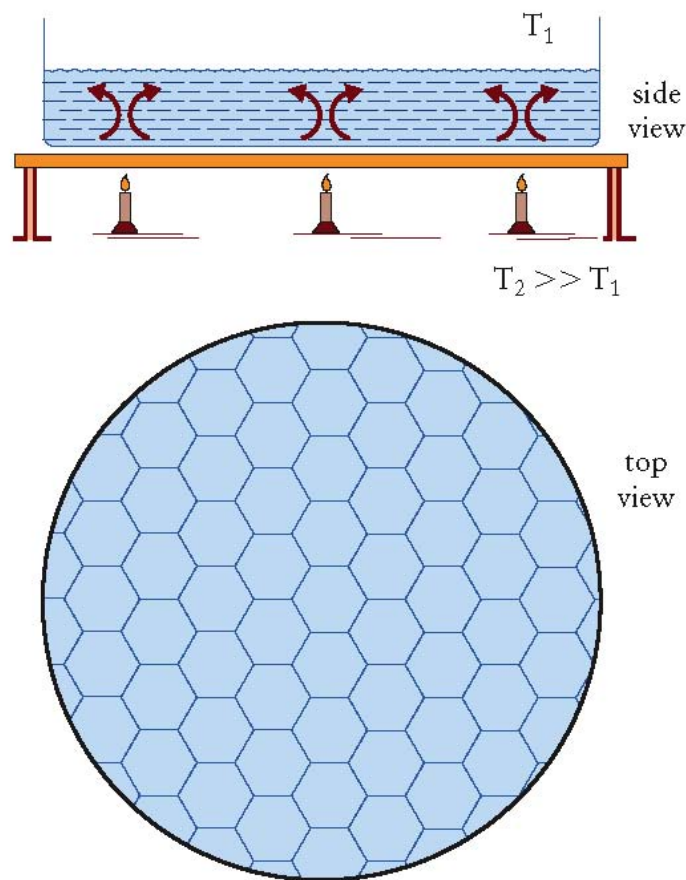


FIGURE 10.29

Abbildung 5.8: Musterbildung bei Konvektionsströmung in Rayleigh Benard-Zellen von oben und von der Seite. (Bild aus Zinke-Allmang, Physics for the Life Sciences)

durchlaufen. Das Kräftegleichgewicht sagt uns: $\alpha\rho\Delta T/d4\pi R^3/3 \cdot g \cdot dz = 6\pi\eta R dz/\tau$, wobei τ die gesuchte Steigzeit ist. Auflösen dieser Gleichung ergibt:

$$\tau = \frac{9\eta d}{2\alpha\rho\Delta T g R^2}$$

Also je dicker die Schicht, desto länger die Steigzeit und je grösser der Temperaturunterschied, desto kürzer die Steigzeit. Wenn diese Steigzeit länger ist, als das Volumen benötigt um mittels Wärmeleitung die Temperatur der Umgebung anzunehmen, dann wird die Strömung automatisch zum Erliegen kommen. Denn dann besteht kein Dichteunterschied mehr und damit auch kein Auftrieb. Das heisst, um ein Kriterium für das Auftreten der Konvektionsströme zu erhalten, müssen wir die Steigzeit mit der Zeit der Wärmeleitung vergleichen. Diese Wärmeleitungsgleichung haben wir oben schon einmal kennen gelernt und sie hat die Form einer Diffusionsgleichung: $\frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$, wobei κ der Wärmediffusionskoeffizient ist. Die Zeit der

Wärmeleitung erhalten wir aus der Betrachtung des Volumenelements: um über einen Abstand R zu diffundieren braucht die Wärme eine Zeit $\tau_W = \frac{R^2}{6\kappa}$. Eine Instabilität tritt also gerade dann auf, wenn die Wärmeleitungszeit τ_W länger ist die Steigzeit τ : $\tau_W > \tau$ oder $\frac{R^2}{6\kappa} > \frac{9\eta d}{2\alpha\rho\Delta T g R^2}$. Dies können wir umformen in eine Bedingung an eine Kombination der verschiedenen Parameter:

$$\frac{\alpha\rho\Delta T g R^4}{\eta d \kappa} > 27.$$

Wenn wir weiterhin betrachten, dass unsere Betrachtungen unabhängig von der Grösse des beliebigen Volumens R sein sollen, müssen wir dies noch als Funktion der Schichtdicke ausdrücken. Wir haben oben gesehen, dass die Steigzeit für grössere Volumina kürzer wird. Für die Instabilität wollen wir die minimale Steigzeit betrachten, also ein möglichst grosses Volumen. Das maximale Volumen würde die gesamte Schicht ausfüllen, also $R = d/2$. Ein solches Volumen kann dann aber nicht mehr aufsteigen und wir müssen ein etwas kleineres betrachten. Wir werden also ein Volumen der Grösse $R = d/3$ als Beispiel nehmen. Damit wird das Kriterium für das Auftreten der Instabilität:

$$\frac{\alpha\rho\Delta T g d^3}{\eta \kappa} = Ra > 2200$$

Die dimensionslose Kombination der wesentlichen Parameter nennt man auch die Rayleigh Zahl. Eine um einiges kompliziertere, aber genauere Rechnung bestimmt das zu betrachtende Volumen und man erhält als Instabilitätspunkt $Ra > 1700$.

5.6.2 Entmischung durch Stösse

Als zweites Beispiel machen wir ein Modell unseres Gedankenexperiments der Verteilung vieler Teilchen auf zwei Hälften eines Behälters. Wir machen also einen Zylinder, der in der Mitte durch eine Wand getrennt ist und in diese Wand machen wir eine Öffnung. Wenn wir kleine Teilchen (Sandkörner oder etwas ähnliches) in diesen Behälter geben und schütteln, passiert etwas sehr seltsames. Das Schütteln führt dazu, dass sich die Teilchen alle in einer Hälfte sammeln! Dabei ist am Anfang nicht klar welche Hälfte es sein wird, aber schlussendlich werden die Teilchen in einer der beiden Hälften landen. Woran liegt das? Wir hatten doch mit diesem Gedankenexperiment die Zunahme der Entropie begründet, da der gemischte Zustand viel wahrscheinlicher ist als der ungemischte!

Der Punkt ist, dass die Entropie hier gar nichts zu suchen hat. Ohne das Schütteln, also die ständige Energie-Zufuhr passiert hier gar nichts. Wir haben es also mit einem Nichtgleichgewichtsphänomen zu tun. Der Grund weshalb nichts passiert, ist der, dass die Stösse zwischen diesen echten Teilchen immer etwas Energie dissipieren (also in Wärme umwandeln). Im Gedankenexperiment war das nicht der Fall. Das heisst, wenn man die Teilchen hier sich selbst überlässt, werden sie schnell zur Ruhe kommen. Je mehr Teilchen in einem Behälter sind, desto mehr Stösse finden statt. Die mittlere freie Weglänge wird kleiner. Da mehr Stösse stattfinden, wird auch mehr Energie dissipiert. Wenn also in den beiden Hälften nicht gleich viele Teilchen sind, wird in dem mit mehr Teilchen auch mehr Energie dissipiert. Damit haben die Teilchen in dieser Hälfte auch etwas weniger mittlere kinetische Energie und somit eine kleinere Wahrscheinlichkeit auf die Höhe h des Lochs zu kommen. Damit werden mehr Teilchen von der Hälfte mit weniger Teilchen darin in diejenige mit mehr Teilchen darin transportiert, was den

Effekt verstärkt. Damit geht das Entleeren der weniger gefüllten Hälfte immer schneller, wenn es einmal begonnen hat. Eine kleine Fluktuation am Anfang wird also in diesem Fall zu einem Maximalunterschied verstärkt.

Auch dies wollen wir uns nun noch etwas quantitativer behandeln. Dazu betrachten wir zuerst den Teilchenfluss zwischen den verschiedenen Hälften. Dieser Teilchenfluss ist gegeben durch die Teilchendichte in der Höhe des Lochs $n(h)$ mal der mittleren Schnelligkeit der Teilchen u , also der Fluss von 1 nach 2 ist gegeben durch $j_{12} = n_1(h)u_1$ und von 2 nach 1 durch $j_{21} = n_2(h)u_2$. In einem stationären Zustand sind diese Flüsse gleich, dann gehen gleich viele Teilchen von rechts nach links wie umgekehrt. Ein solcher stationärer Zustand ist auch der in dem alle Teilchen in einer Hälfte sind, dann sind nämlich beide Flüsse gleich Null. Um diese Beschreibung weiterzuführen, müssen wir uns überlegen, was die mittlere Schnelligkeit der Teilchen ist. Diese erhalten die Teilchen durch Stösse mit der durch Schütteln bewegten Wand. Jedes Teilchen bekommt einen gewissen Impuls mit, die Geschwindigkeit der Wand ist durch das Schütteln bestimmt. Es muss also gelten $(af)^2 \propto u^2 N$, wobei a die Amplitude des Schüttelns ist und f die Schüttelfrequenz. Die Zahl der Teilchen N kommt darin vor, da sich die Gesamtenergie ja auf N Teilchen verteilen muss. Damit wird die mittlere Schnelligkeit gegeben sein durch: $u \propto af/\sqrt{N}$. Die genaue Proportionalitätskonstante wird von den Eigenschaften der Teilchen abhängen, wie elastisch die Stösse sind, wir werden das aber nicht benötigen und schreiben einfach $u = Aaf/\sqrt{N}$. Schliesslich brauchen wir noch die Teilchendichte bei der Höhe h . Diese wird aber durch eine Boltzmann-Verteilung gegeben sein, wobei wir statt der echten Temperatur die mittlere kinetische Energie der Teilchen stehen muss. Also erhalten wir: $n(h) = N \exp(-gh/u^2) = N \exp(-\frac{ghN}{Aaf})$. Der Fluss der Teilchen von einer Hälfte in die Andere ist dann gegeben durch $j = n(h)u = Nu \exp(-\frac{ghN}{Aaf}) = N Aaf/\sqrt{N} \exp(-\frac{ghN}{Aaf}) = \sqrt{N} Aaf \exp(-\frac{ghN}{Aaf})$. Wenn wir nun den stationären Fall betrachten, kommen die beiden unterschiedlichen Teilchendichten vor: Wir erhalten dann

$$\sqrt{N_1} \exp(-\frac{ghN_1}{Aaf}) = \sqrt{N_2} \exp(-\frac{ghN_2}{Aaf}).$$

Diese Gleichung ist erfüllt, wenn $N_1 = N_2$ ist, aber auch wenn $N_1 = 0$ und N_2 gross ist oder umgekehrt.

Was uns aber eigentlich interessiert, ist welcher dieser beiden Zustände stabil ist, also bei welchem Zustand sich wieder der ursprüngliche Zustand einstellt, wenn ich die Teilchenzahlen etwas ändere. Dazu begeben wir uns in den Zustand wo N_1 und N_2 beide in etwa $N/2$ sind, genau gesagt: $N_1 = N/2(1 + \epsilon)$ und $N_2 = N/2(1 - \epsilon)$, ϵ ist dabei eine kleine Zahl. Dann wird die Bedingung für den stationären Zustand:

$$\sqrt{(1 + \epsilon)} \exp(-\frac{ghN}{2Aaf}\epsilon) = \sqrt{(1 - \epsilon)} \exp(\frac{ghN}{2Aaf}\epsilon).$$

Da ϵ klein ist, können wir die Wurzel entwickeln und erhalten:

$$(1 + \epsilon/2) \exp(-\frac{ghN\epsilon}{2Aaf}) = (1 - \epsilon/2) \exp(\frac{ghN\epsilon}{2Aaf}).$$

Dies lässt sich weiter umformen zu:

$$(\exp(\frac{ghN}{2Aaf}\epsilon) - \exp(-\frac{ghN}{2Aaf}\epsilon)) = \epsilon/2(\exp(\frac{ghN}{2Aaf}\epsilon) + \exp(-\frac{ghN}{2Aaf}\epsilon))$$

oder

$$\epsilon = 2 \cdot \tanh\left(\frac{ghN}{2Aaf}\epsilon\right).$$

Wenn $\frac{ghN}{2Aaf}$ kleiner ist als eins, dann hat diese Gleichung eine Lösung bei $\epsilon \neq 0$, das heisst es stellt sich ein stationärer Zustand ein, bei dem die Mehrheit der (bzw. alle) Teilchen in einer der beiden Hälften ist.