Fragen gerne im Chat.

$$dG = dU + pdV \underbrace{- TdS}_{\delta Q_{rev}}$$

$$dG = \mu_1 - kT \ln N_0$$

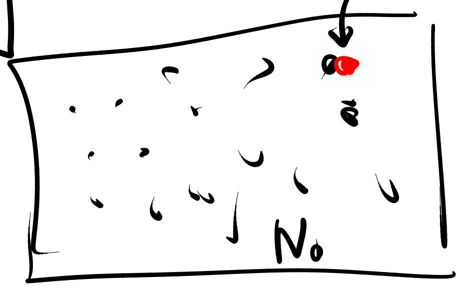
$\Omega = N_0$

$\Delta S = k \ln N_0$

$N_1 = 1$

$-TdS$

$$G = N_0\mu_0 + N_1\mu_1 + \ldots$$



$$dU = \delta Q + \delta W$$

$$0 = \delta Q_{rev} = -TdS$$

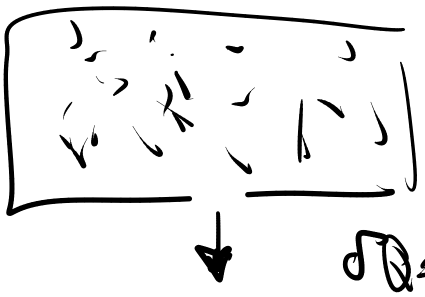
$\downarrow$

$dS = 0$

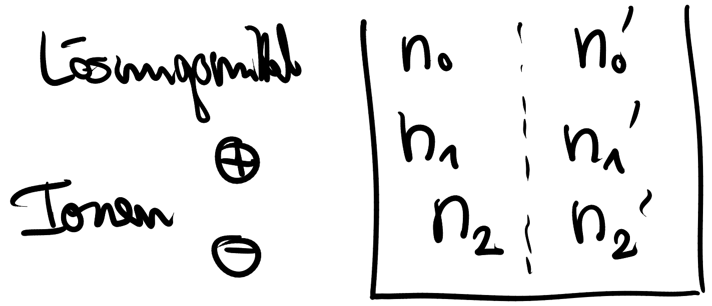
Adiabatisch = kein Wärmeaustausch

$+$

reversibel



$\delta Q = 0$



Semipermeable Membran für Ionensorte (1).

⇝ Weiterer Beitrag zum chemischen Potential

$$\Delta\mu = z\, e \cdot \varphi$$

z: Zahl der Ladungen pro Ion (& Vorzeichen, ± 1, ± 2..)

φ: El. Potential $[J/Q] = V$

<u>Nun:</u> Gleichgewicht der Minoritäten (1):

$$z e \varphi' + kT \ln \frac{n_1'}{\sum n_i'} = z e \varphi + kT \ln \frac{n_1}{\sum n_i}$$

(Nernst-Gleichung)

Für $z=1$: $$\varphi' - \varphi = \Delta\varphi = 59\,\mathrm{mV} \log_{10}\left(\frac{n_1}{n_1'}\right)$$

⇝ $\approx 60\,\mathrm{mV}$ für 10-fachen Konzentrationsunterschied

(ca. 80 mV Arbeitsspannung für Nervenzellen).

Maxwell-Geschwindigkeitsverteilung

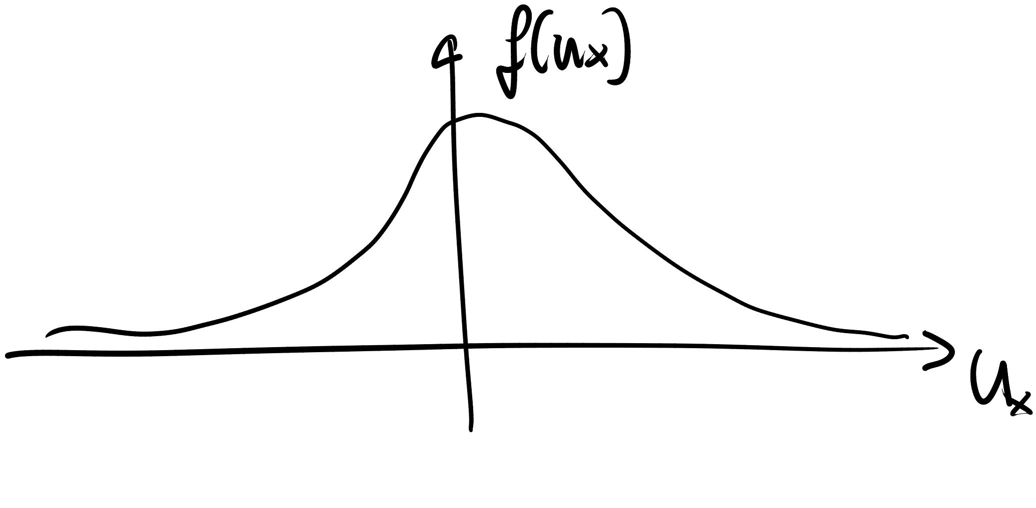
Für einen Translationsfreiheitsgrad x gilt nach der Boltzmann-Verteilung

$$\underbrace{dP} = \frac{dN}{N} = \frac{\exp\left(-\frac{m u_x^2}{2kT}\right)\underbrace{du_x}}{\underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{m u_x^2}{2kT}\right) du_x}}$$

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\,\underbrace{e^{-x^2/2\sigma^2}}$$

$$dP = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}\,\exp\left(-\frac{m u_x^2}{2kT}\right) du_x$$

$$= f(u_x)\cdot du_x$$



Nach der Wahrscheinlichkeitsregel des „sowohl als ob" gilt dreidimensional:

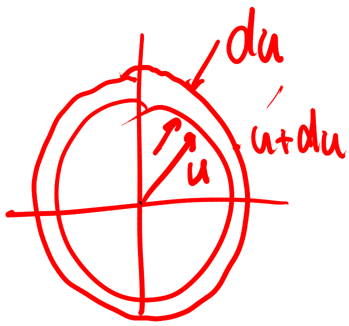
$$dP = \frac{dN}{N} = f(u_x) \cdot f(u_y) \cdot f(u_z)\, du_x\, du_y\, du_z$$

$$= f(u)\, du$$

$$= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{mu^2}{2kT}} \; \underbrace{4\pi u^2 du}$$

Kugelkoordinaten

$$u = \sqrt{u_x^2 + u_y^2 + u_z^2}$$



$\longrightarrow$ wegen mehr Gewicht in der Verteilung für $u > u_{max}$

Gaskinetische Betrachtungen

a) Die mittlere freie Weglänge Λ ist definiert als der mittlere gerade Weg, den ein Molekül zwischen zwei Zusammenstößen mit andren Molekülen ungestört zurücklegt. Mit der mittleren Geschwindigkeit u_m ist die mittlere Zeit τ zwischen zwei Stößen definiert:

$$\Lambda = u_m \cdot \tau = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \cdot \tau$$

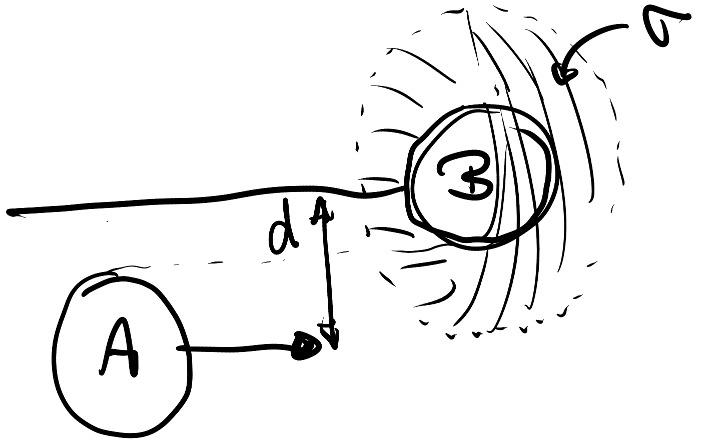
$$u_m = \sqrt{\langle u^2 \rangle} \qquad u_m = \sqrt{\overline{u^2}}$$

Annahmen:
1. Stark verdünntes Gas
2. Stoßdauer klein gegen τ
3. Dreierstöße vernachlässigt.

b) Der Wirkungsquerschnitt (Stoßquerschnitt)

Idealisiert man die Moleküle durch starre, vollelastische Kugeln mit festem Durchmesser d, ist der geometrische Stoßquerschnitt $\sigma = \pi d^2$

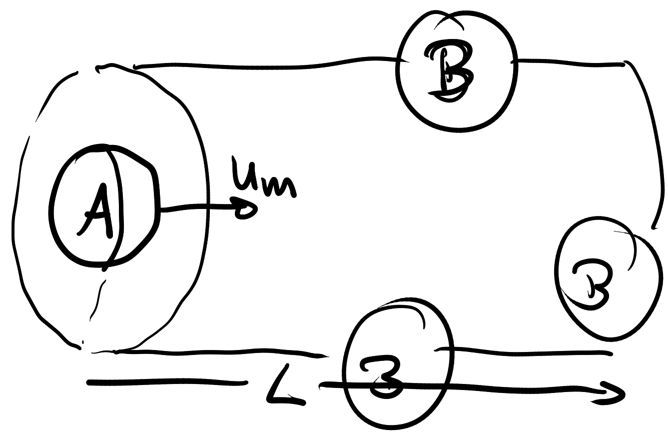
Durchmesser



Real: σ muß experimentell bestimmt werden.

c) Zusammenhang zwischen λ, σ und Molekül-zahldichte n (früher oft ρ)

Molekül A bewegt sich mit u_m geradlinig durch ein Gas mit n starren Molekülen B pro Volumeneinheit.



In dem Zylinder trifft A: $\sigma \cdot L \cdot n$ Moleküle.

Für $\sigma \cdot L \cdot n = 1$ ist $L = \lambda$. Oder:

$\# \equiv$ Zahl $\quad \lambda = \frac{L}{\#\text{ der Zusammenstöße}} = \frac{1}{\sigma \cdot n}$

Wegen $n = \frac{N}{V} = \frac{p}{kT} \rightsquigarrow \lambda = \frac{kT}{\sigma \cdot p}$

Beispiel H_2: $T = 300K$ $p = 1bar$, $d = 0{,}2nm$

$u_m = 2000 \frac{m}{s}$

$\rightsquigarrow \lambda \approx 300nm \gg 0.2nm$

$\tau \approx 2 \cdot 10^{-10}s$ (5 GHz)

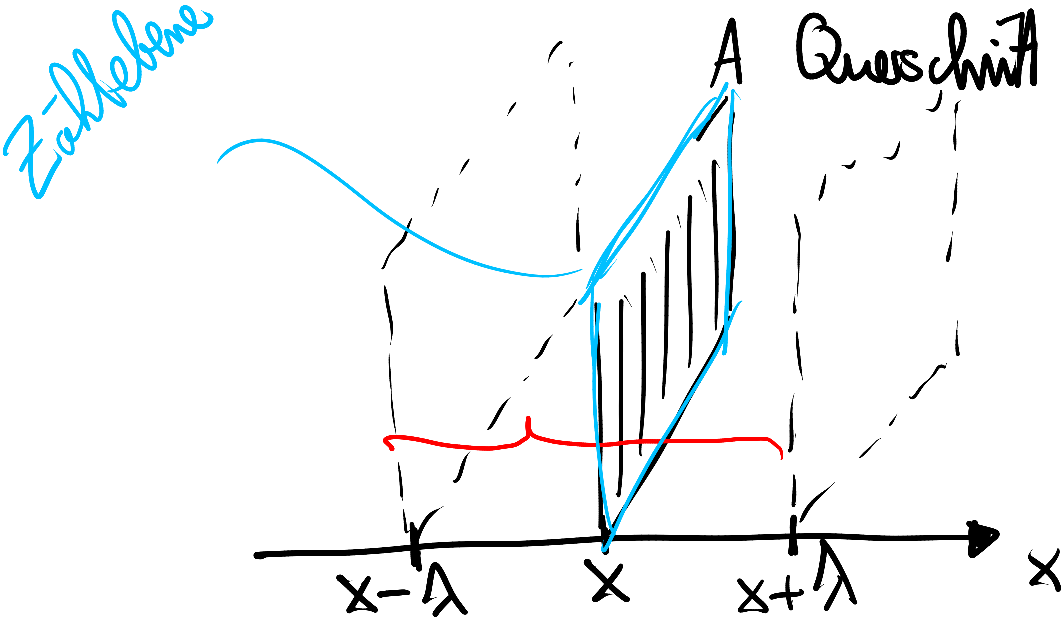
Transportvorgänge in Gasen

Der durch thermische Molekülbewegung ausgelöste Transport:

von Teilchen: Diffusion

von Energie: Wärmeleitung

von Impuls: Viskosität (innere Reibung)



Wir betrachten die Moleküle, die den Querschnitt A passieren und bilden den (Überschuß) Strom in x-Richtung. Die Fläche A wird im Zeitintervall Δt durchstoßen

$\lambda = u_m \cdot \tau$

von links von $\Delta N^+ = A \cdot \lambda \cdot \frac{n}{6} \cdot \frac{\Delta t}{\tau} = \frac{1}{6} A (n u_m)_{x-\lambda} \Delta t$

von rechts: $\Delta N^- = \ldots \frac{1}{6} A \left(n\, u_m\right)\Big|_{x+\lambda} \Delta t$

Nettodurchsatz pro Δt in positiver x-Richtung:

$$\frac{\Delta N}{\Delta t} = \frac{\Delta N^+}{\Delta t} - \frac{\Delta N^-}{\Delta t} = \frac{1}{6} A \Big[\underbrace{n\, u_m\big|_{x-\lambda} - n\, u_m\big|_{x+\lambda}}_{2\lambda \text{ Abstand}} \Big]$$

$$\boxed{\frac{\partial N}{\partial t} = -\frac{A\, 2\lambda}{3\, \cancel{6}} \cdot \frac{\partial (n \cdot u_m)}{\partial x}}$$

Hieraus folgt

a) Diffusion von Molekülen: $T = \text{const}$; $u_m = \text{const}$

$$\frac{\partial N}{\partial t} = -A \underbrace{\frac{\lambda\, u_m}{3}}_{\text{Diffusionskonstante}} \cdot \frac{\partial n}{\partial x} = \underbrace{A \cdot j}_{\text{Stromdichte}} \qquad \text{Stromdichte: } \frac{\#}{\Delta t \cdot A}$$

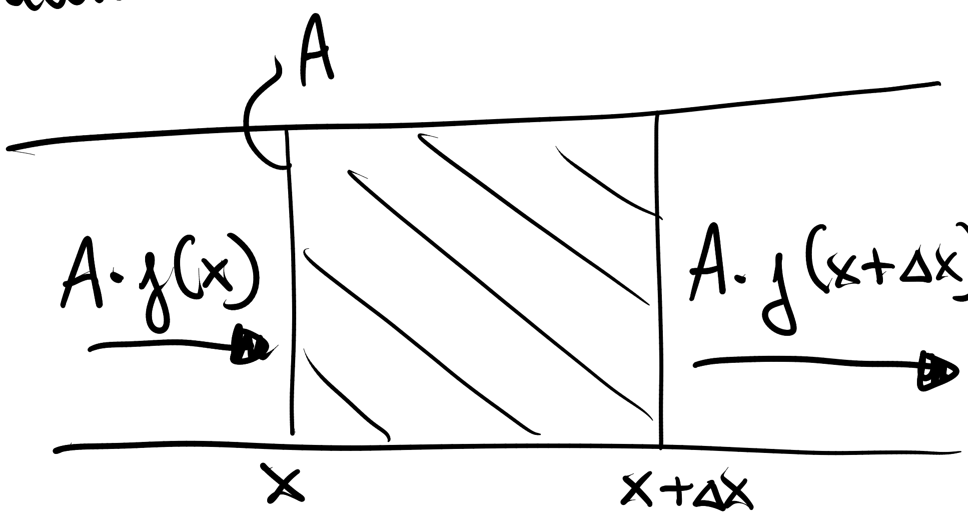
D Einheiten $\frac{m^2}{s}$

$$\rightsquigarrow \boxed{\vec{j} = -D \vec{\nabla} n}$$

1. Fick'sche Gesetz:

der Teilchenstrom ist der Fläche, der Diffusionskonstanten und dem Konzentrationsgefälle ∇n proportional.

Ist die Teilchenzahl n zeitlich nicht konstant, so ergibt die Kontinuitätsgleichung die vollständige Dynamik:



$$\frac{\partial N}{\partial t} = A \cdot \Delta x \cdot \frac{\partial n}{\partial t} = -A\left[j(x+\Delta x) - j(x)\right]$$

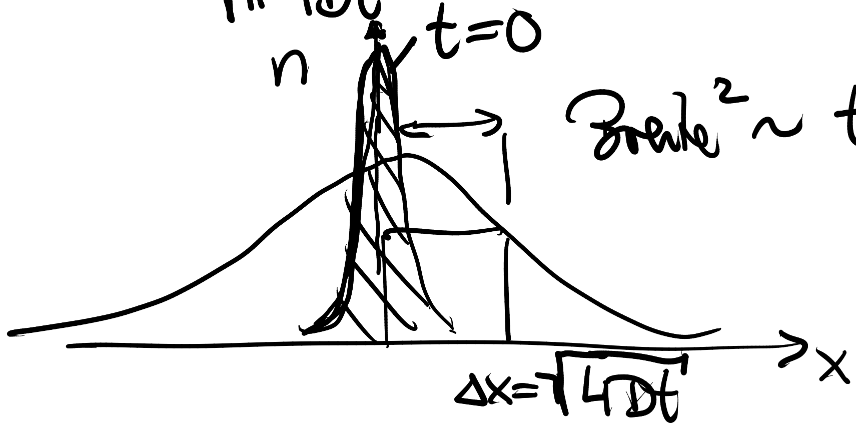
$$= -A \,\Delta x \frac{\partial j}{\partial x}$$

$$\rightsquigarrow \quad \frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial x} = D\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \; : \;$$ 2. Fick'sche Gesetz (Diffusionsgleichung)

3D Kurz: $\dot{n} = -\,\mathrm{div}\, j$ und $\boxed{\dot{n} = D\Delta n}$

Wichtigste Lösung dieser DGL:

$$n(x,t) = \frac{1}{\sqrt{\pi 4Dt}}\, e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$$



b) Diffusion von Energie → Wärmeleitung

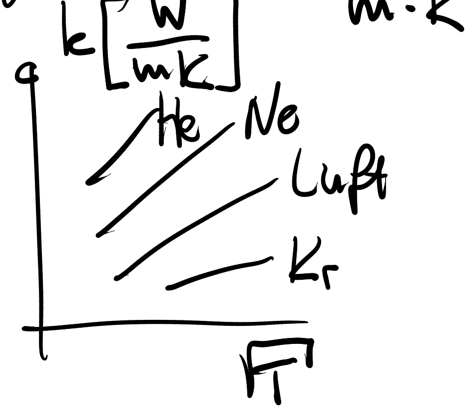
- Transport von Wärme: $Q = N\bar{E}_{Molekül} = N\frac{f}{2}kT$

folgt analog:

$$\frac{\partial(N\cdot\bar{E}_{Molekül})}{\partial t} = -A\frac{\lambda}{3}\frac{\partial(n\,u_m\cdot\bar{E}_{Molekül})}{\partial x}$$

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = -A\underbrace{\frac{\lambda u_m}{3}\cdot n\frac{f}{2}k}_{\kappa}\frac{\partial T}{\partial x}$$

κ: Wärmeleitfähigkeit ; Einheit $\frac{W}{m\cdot K}$



c) Diffusion von Impuls mv

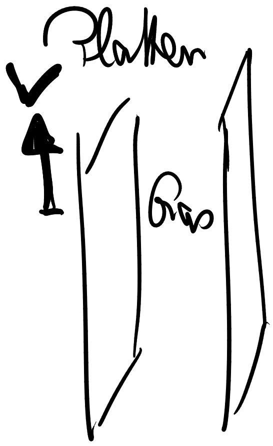
↳ innere Reibung.

$$\frac{\partial(N\cdot m\cdot v)}{\partial t} = -A\frac{\lambda}{3}\frac{\partial(n\,u_m\cdot m\cdot v)}{\partial x}$$

→ Reibungskraft ($F = \dot{p}$)

$$F_y = -A\underbrace{\frac{\lambda u_m}{3}\cdot n\cdot m}_{\eta\,=\,\text{Viskosität}}\frac{\partial v}{\partial x}$$

in y-Richtung



Die Reibungskraft zwischen (Gas-) schichten unterschiedlicher Strömungsgeschwindigkeiten ist proportional zur Fläche, Viskosität und zum Geschwindigkeitsgefälle