Wechselseitige Verknüpfung von Transportvorgängen

(Weiterführung)

In erster Näherung sind die Transportvorgänge unabhängig voneinander (∇n und ∇T unabhängig)

In zweiter Näherung findet man Abhängigkeiten.

Beispiel Wärmeleitung

$$\frac{\partial}{\partial x}\left[\underline{n(T)\, u_m^{(T)}}\, \bar{E}_M(T)\right]$$

Als Konstante vorgezogen: hängt von Exp. Bedingungen ab.

b) Diffusion in Gasen erzeugt Temp-Differenz

Diffundieren 2 Gase (auf zunächst gleicher Temperatur) ineinander, so sinkt im Gebiet des leichteren Gases vorübergehend der Druck Δp (da dieses Gas schneller diffundiert). Um das Druckgleichgewicht wieder herzustellen, muß sich das schwerere Gas adiabatisch ausdehnen und das restliche leichte Gas komprimieren. Es entsteht also ein Temperaturgradient in Richtung zum leichten Gas (leicht: wärmer, schwer: kälter)

Verwandter Effekt im Festkörper:

Peltier-Effekt

Strom $I \rightsquigarrow$ Temp.-unterschied ΔT

T_1 T_2

Retour: Seebeck-Effekt

$\Delta T \rightsquigarrow I$

c) In Gasmischungen erzeugen Temp-Differenzen Konzentrationsgefälle (Thermodiffusion, Thermophorese)

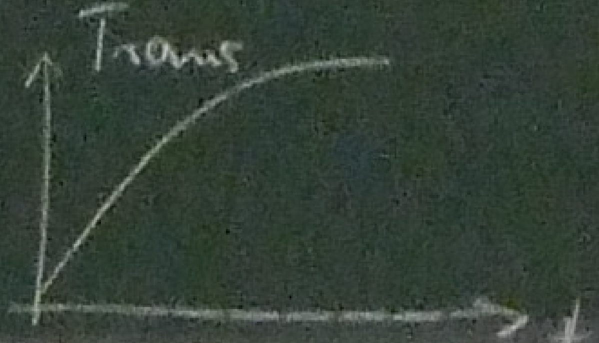
Besteht ein Temperaturgefälle, so folgt aus der Transportgrundgleichung mit $n = \frac{3p}{m u_m^2}$

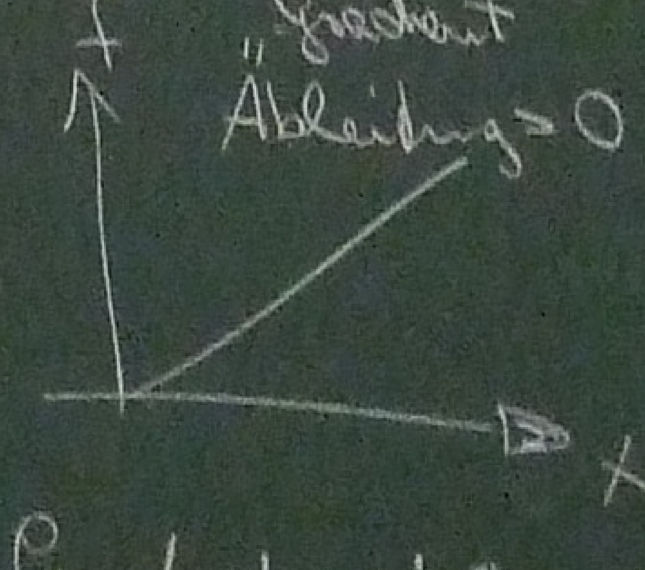
$\boxed{n = \frac{N}{V}}$; $pV = NkT \rightsquigarrow n = \frac{p}{kT}$, $\frac{1}{2} m u_m^2 = \frac{3}{2} kT$

$$\frac{\partial N}{\partial t} = -\frac{A\lambda}{3}\frac{\partial (n \cdot u_m)}{\partial x} \qquad = \frac{3p}{m u_m^2}$$

$$= -A\lambda \frac{p}{m}\frac{\partial (1/u_m)}{\partial x} \overset{u_m = \sqrt{\frac{3kT}{m}}}{=} +A\lambda \frac{p}{2T\sqrt{3mkT}}\cdot\frac{\partial T}{\partial x}$$

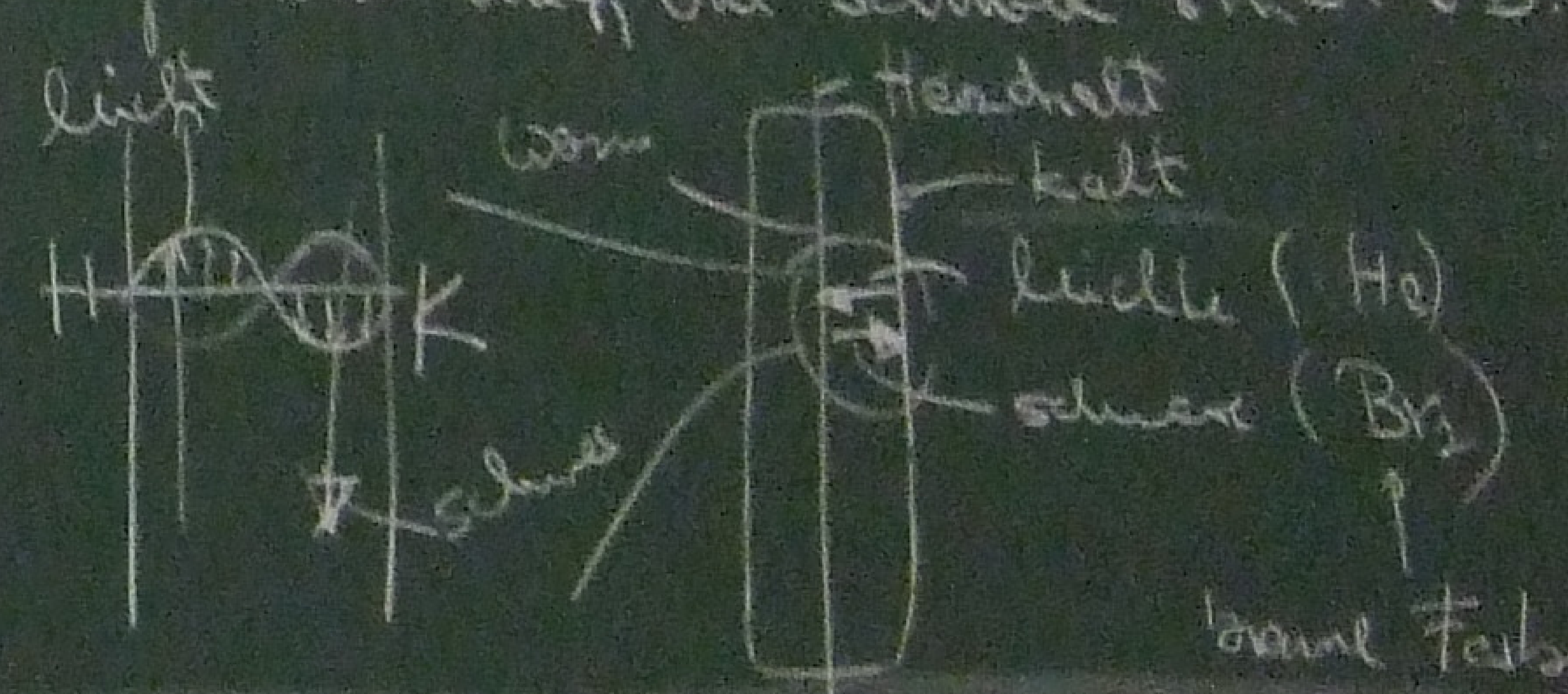
Es resultiert also ein Molekülstrom in Richtung zunehmender Temperatur. Dieser ist in Mischungen für leichte Moleküle stärker als für die schwereren. Damit reichern sich die leichten Moleküle auf der warmen, die schweren auf der kalten Seite an.





Gradient zeigt in Richtung ansteigender Größe

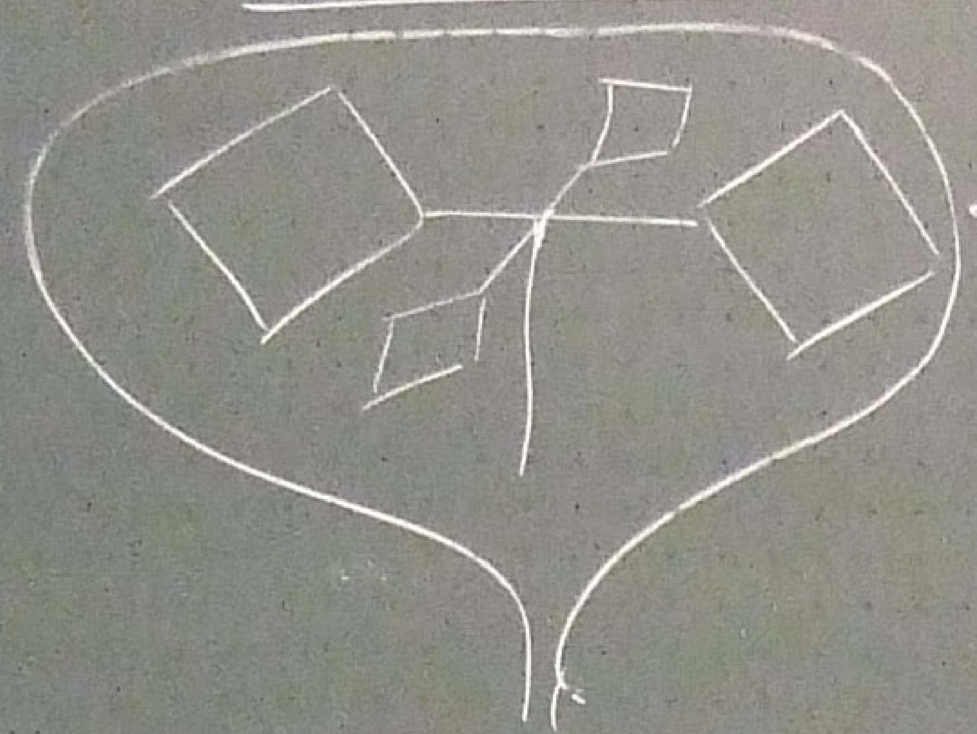
In Kombination mit thermischer Konvektion steigt die leichte Komponente auf, die schwere sinkt ab.

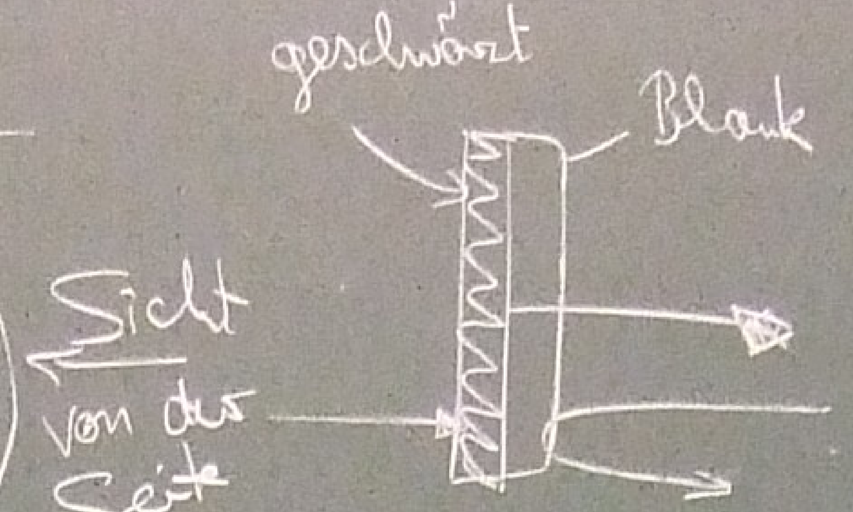


Clusius'sches Trennrohr

Mo | 8–10
B 004 Theresien
10–12: E7

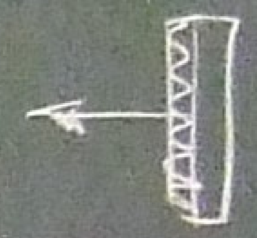
Radiometer



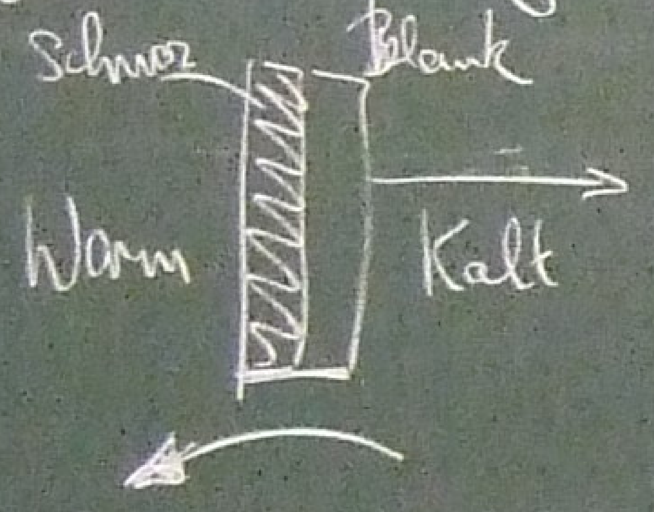


Zu Beachten

Photonenimpuls erzeugt andere Drehrichtung: Absorption auf schwarzer Seite gibt weniger Impuls-Übertrag als auf reflektierende Seite:



Richtige Erklärung:



Temperaturunterschied am Plättchenrand ergibt Gasfluß von kalt nach warm

⇝ Drehung des Radiometers in die umgekehrte Richtung

Aktion = Reaktio

Bei Abkühlen:

Kalt (größerer Wärmefluß) Warm

Statistische Deutung der Entropie

Für ein Mol Gas folgt aus $S_2-S_1=\int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T}$

mit $\delta Q_{rev} = dU - \delta W_{rev}$

$= C_V\,dT + p\,dV$

1 Mol: $pV = nRT$, $p = \frac{RT}{V}$

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

→ Phasenraum → um ausdrücken

N_A — " —

$\frac{1}{2} m\overline{u^2} = \frac{3}{2} kT$, $C_V = \frac{f}{2} k N_A$; $R = kN_A$

$$S_2-S_1 = k\ln\left[\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{f\cdot\frac{N_A}{2}}\cdot\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{N_A}\right]$$

$=$

$T = \frac{m\overline{u^2}}{3k}$

$V = L^3$

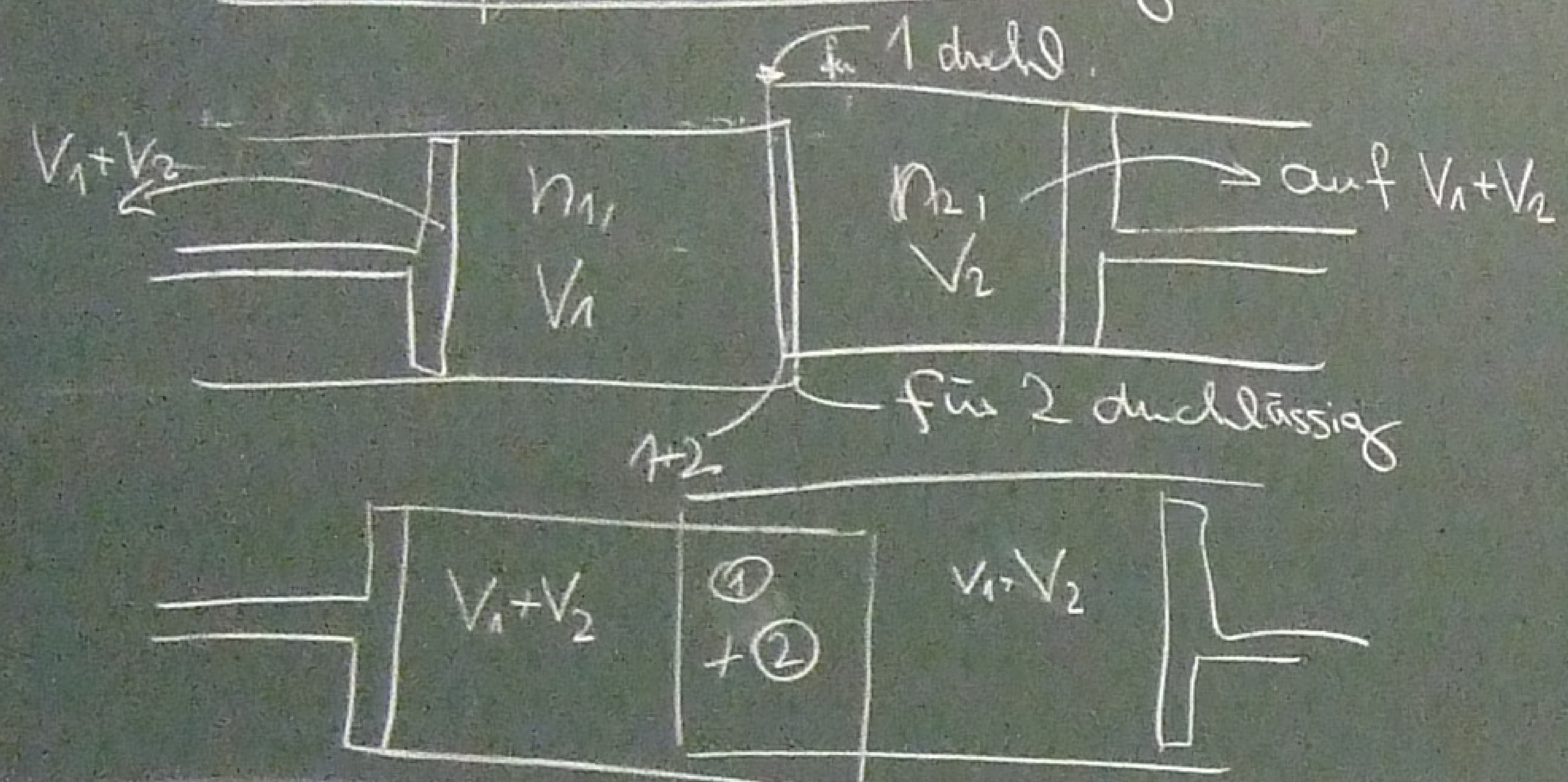
$$= k\ln\left[\left(\frac{\sqrt{\overline{u_2^2}}}{\sqrt{\overline{u_1^2}}}\right)^{f\cdot N_A}\left(\frac{L_2}{L_1}\right)^{3N_A}\right] \stackrel{!}{=} k\ln\left(\frac{\Omega_2}{\Omega_1}\right) = S_2-S_1$$

$$\Omega = \sqrt{\overline{u^2}}^{\,fN_A}\cdot L^{3N_A}$$

He: $f=3$

⇝ $(f+3)N_A$ dimensionalen Phasenraum.

Entropie von Mischungen



$$Q_{rev} = -W_{rev} \quad (dU=0)$$

$$= kT\Big[\underbrace{N_1 \ln\frac{V}{V_1} + N_2 \ln\frac{V}{V_2}}_{\text{Interpretation mit } S=k\ln\Omega\,?}\Big]$$

Mischentropie also: $p, T = \text{const}$, $V \sim N$

$$S_m = \frac{Q_{rev}}{T} = k\left[N_1 \ln\frac{N}{N_1} + N_2 \ln\frac{N}{N_2}\right]$$

$$S_m = k\left[\ln\frac{N^{N_1}}{N_1^{N_1}} + \ln\frac{N^{N_2}}{N_2^{N_2}}\right] = k\ln\left[\frac{N^N}{N_1^{N_1}\cdot N_2^{N_2}}\right] \underset{\uparrow}{=} k\ln\left[\frac{N!}{N_1!\cdot N_2!}\right] = k\ln\left[\frac{N!}{N_1!\,(N-N_1)!}\right] = k\ln\binom{N}{N_1}$$

$N = N_1+N_2$

Stirling-Formel $N! = \dfrac{N^N}{e^N}$

$$= k\ln\binom{N}{N_2}$$

$$= k\ln\Omega_m$$

$$S_m = k\ln\binom{N}{N_1}$$ Zahl der möglichen Aufteilungen der Teilchen in 2 Volumina.

= Zahl der (un)unterscheidbaren Mikrozustände einer Mischung.