Karlsruher Institut für Technologie

WS18/19

THERMODYNAMIK UND THEORIE DER WÄRME

VORLESUNG #4

27.09.2018

Prof. Dr. Florian U. Bernlochner | IETP - KIT

ÜBERBLICK ÜBER DIE VORLESUNG

3. DIE KINETISCHE GASTHEORIE

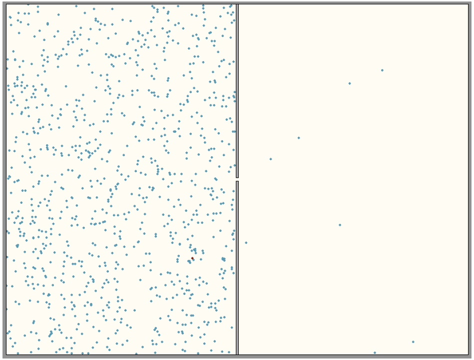
Zurückführen von thermodynamischer Größen auf Mittelwerte von Teilchenzahlen, Impulsen, etc. sehr vieler Teilchen

- Zusammenhang mittlerer kinetischer Energie und Temperatur: $\langle \frac{1}{2} m\, v^2 \rangle = \frac{3}{2}\, k_B\, T$
- Zusammenhang $\langle v^2 \rangle$ und Temperatur: $\langle v^2 \rangle = \frac{3\, k_B\, T}{m}$
- **Maxwell-Verteilung:** $F(v)\, \mathrm{d}v = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi\, k_B\, T} \right)^{3/2} v^2\, e^{-m\, v^2/(2 k_B T)}\, \mathrm{d}v$

  Verwandt: Verteilung der kinetischen Energie $p(E)\, \mathrm{d}E = \frac{2\pi}{(\pi\, k_B\, T)^{3/2}} \sqrt{E}\, e^{-E/(k_B T)}\, \mathrm{d}E$
- **Boltzmann-Faktor**: $\frac{N_1}{N_0} = e^{-\frac{E_1 - E_0}{k_B\, T}}$
- Herleitung barometrische Höhenformel: $P(h) = P_0\, e^{-\frac{\rho_0\, g\, h}{P_0}}$
- **Mittlere freie Weglänge**: $\ell = \frac{1}{\sqrt{2} \frac{N}{V}\, \sigma}\, , \sigma = \pi\, d^2$

3. DIE KINETISCHE GASTHEORIE

3.7 Molekulare Effusion



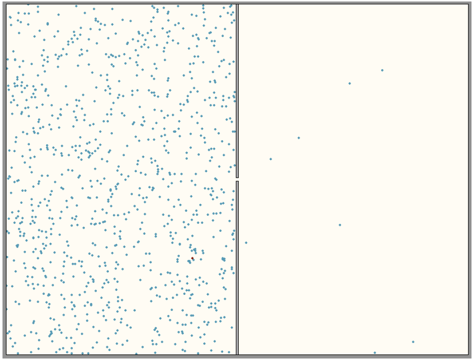
Aufbau:

- Gasmoleküle entweichen durch kleine Öffnung in Gefäßwand
- Fläche A der Öffnung kleiner als mittlere freie Weglänge, dann ist der Effusionsfluss:

$$\frac{1}{A}\frac{dN}{dt} = \frac{1}{4}\frac{N}{V}\langle v \rangle$$

Ohne Herleitung

3. DIE KINETISCHE GASTHEORIE



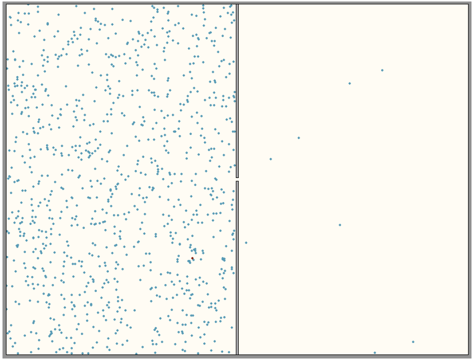
Mittlere Geschwindigkeit solcher Moleküle **größer** als Durchschnittsgeschwindigkeit $\langle v \rangle$

$$E_{\mathrm{kin,eff.}} = 2\,k_B\,T = \frac{4}{3} E_{\mathrm{kin}}$$

Ohne Herleitung, $E_{\mathrm{kin}} = \frac{3}{2}\,k_B\,T$

Grund: W'keit die Fläche der Öffnung zu treffen ist proportional zur Geschwindigkeit

3. DIE KINETISCHE GASTHEORIE

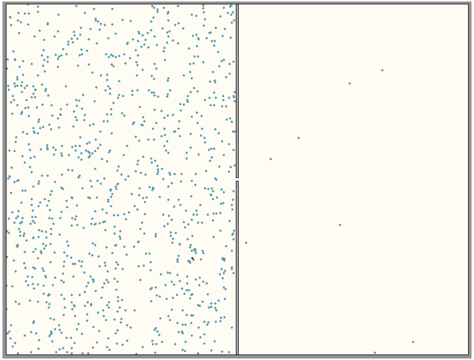


$\Rightarrow$ leichtere Moleküle haben eine höhere Effusionsrate R als schwerere Moleküle

$$\frac{R_2}{R_1} = \sqrt{\frac{M_1}{M_2}} \qquad \text{Gesetz von Graham} \tag{1}$$

Hiermit lassen sich z.B. Isotopen trennen.

3. DIE KINETISCHE GASTHEORIE



Effekt in 2D Simulation:

$$E_{\mathrm{kin,eff.}} = \frac{3}{2} E_{\mathrm{kin}} \rightarrow T_2 = \frac{3}{2} T_1$$

mit T_1 der Temperatur links und T_2 der Temperatur rechts.

In **drei Dimensionen** würden wir $T_2 = \frac{4}{3} T_1$ erwarten

4. TRANSPORTVORGÄNGE

4.1 Einleitung

Bisher haben wir im wesentlichen Gleichgewichtszustände betrachtet, i.e. wir haben noch keine Antwort auf Fragen wie

- Wie schnell stellt sich ein **thermisches Gleichgewicht** ein, wenn zwei Gase mit Temperaturen T_1 und T_2 in Kontakt stehen?

  $\Rightarrow$ **Wärmeleitung**

- Wie schnell stellt sich eine **Gleichverteilung der Teilchendichte** ein, wenn zwei Gase mit $\frac{N_1}{V}$ und $\frac{N_2}{V}$ in Kontakt gebracht werden?

  $\Rightarrow$ **Diffusion**

Zur **Beschreibung** solcher Transportvorgänge können wir Erhaltungssätze bzw. Kontinuitätsgleichungen verwenden

4. TRANSPORTVORGÄNGE

Wärmeenergie kann auf drei Arten übertragen werden

- **Wärmeleitung**

  Energietransport durch Wechselwirkung zwischen Molekülen, welche aber selber nicht transportiert werden
- **Konvektion**

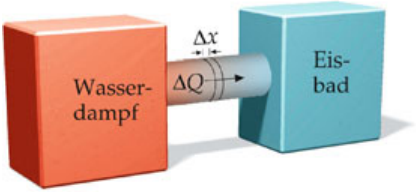
  Wärmeübertragung auch mit einem Stofftransport verbunden
- **Wärmestrahlung** $\rightarrow$ spätere Vorlesung

  Absorption von Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung

Wir beschränken uns heute auf **Wärmeleitung** und **Konvektion**

4. TRANSPORTVORGÄNGE

Gedankenexperiment: zylindrischer Stab mit Querschnittsfläche A zwischen Behälter mit Wasserdampf und einem Eisbad

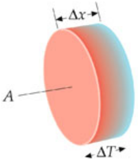


Nach einiger Zeit: **stationärer Zustand**; Temperatur nimmt gleichmässig entlang des Stabes ab.

Temperaturgradient: Änderung entlang dem Stab: $\Delta T / \Delta x$

4. TRANSPORTVORGÄNGE

Durch Querschnitt des Stabes fliesst in Δt eine Wärmemenge ΔQ



Der Wärmestrom I ist dann definiert als

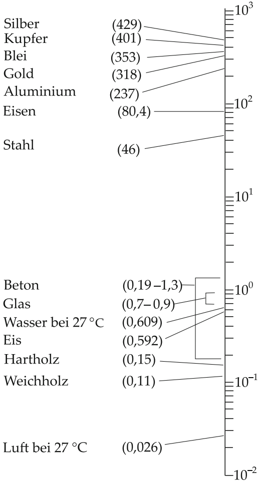
$$I = \frac{\Delta Q}{\Delta t} = -\kappa\, A\, \frac{\Delta T}{\Delta x}\,.$$

Annahme: Kein Wärmeverlust durch die Seitenwände des Stabes.

Mit κ einer Konstante, welche von der **Wärmeleitfähigkeit** eines Gases oder Festkörpers abhängt, $[\kappa] = \frac{\mathrm{W}}{\mathrm{K\,m}}$.

4. TRANSPORTVORGÄNGE

Wärmeleitfähigkeiten κ für verschiedene Materialien (in $\frac{\mathrm{W}}{\mathrm{K\,m}}$):

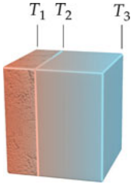


Wir können diese Gleichung auch nach ΔT auflösen

$$\Delta T = -\frac{\Delta x}{\kappa\, A} I = R\, I$$

mit R dem **Wärmewiderstand**.

Verallgemeinerung: Wärmefluss durch mehrere Schichten unterschiedlicher Materialen



$$T_1 - T_2 = IR_1$$

$$T_2 - T_3 = IR_2$$

$$\Rightarrow \Delta T = T_1 - T_3 = (R_1 + R_2)\, I = R\, I$$

R = Wärmewiderstand der gesamten Schicht

4. TRANSPORTVORGÄNGE

Beispiel: Wärmemenge die aus einem Haus pro Stunde durch Fenster, Wände, etc. entweicht

→ Näherungsweise gleiche Temperaturdifferenz ΔT zwischen dem Inneren und Äusseren des Hauses

- Gesamte Wärmestrom I ist

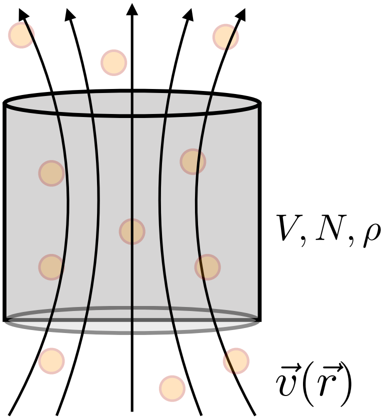
  $I = I_1 + I_2 + \cdots = \frac{\Delta T}{R_1} + \frac{\Delta T}{R_2} + \ldots$

  oder

  $I = \Delta T / R_{\mathrm{tot}}$ mit $1/R_{\mathrm{tot}} = \sum_i (1/R_i)$.
- Wärmeleitfähigkeit von **Gasen** wesentlich **geringer** als **Flüssigkeiten** / **Festkörper**

→ Doppelfenster; Dicke des Glases hat sehr kleinen Einfluss auf R_{tot}.

4. TRANSPORTVORGÄNGE



4.2 Volumentransport

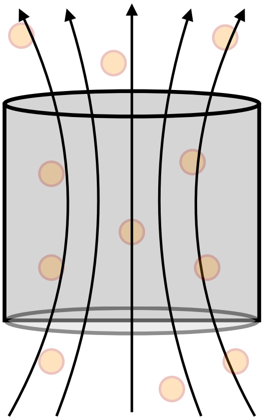
Wir betrachten ein abgeschlossenes Volumen V in dem sich eine bestimmte Gasmenge befindet.

Das Gas selber ist nicht in Ruhe, sondern fliesst mit einer Geschwindigkeit von $\vec{v}(\vec{r})$

Mit einer Dichte von $\rho(\vec{r})$ ist die Gesamte Gasmenge N im Volumen V

$$N = \int_V \rho(\vec{r})\, \mathrm{d}V$$

4. TRANSPORTVORGÄNGE



Die Stromdichte $\vec{j}(\vec{r})$ ist definiert als

$$\vec{j}(\vec{r}) = \vec{v}(\vec{r})\,\rho(\vec{r})$$

Betrag: Gasmenge, die pro Zeit und Flächenstück das Volumen verlässt.

$\rightarrow \vec{v}(\vec{r})\,\rho(\vec{r}) = \vec{w}(\vec{r})\frac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}t}\,\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}V} = \vec{e}_v(\vec{r})\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}A\,\mathrm{d}t}$ mit $\vec{e}_v(\vec{r})$ der normierten Richtung von $\vec{v}$ und $\mathrm{d}V = \mathrm{d}s\mathrm{d}A$.

Der Volumenfluss I ist dann

$I =$ Integral über die Oberfläche von $\vec{j}(\vec{r})$

$$= \oint_A \vec{j}\,\mathrm{d}\vec{A} = \oint_A \vec{j}\cdot\vec{n}\,\mathrm{d}A$$

$\mathrm{d}\vec{A} =$ Flächennormale $\vec{n} \times$ Fächenelement $\mathrm{d}A$

4. TRANSPORTVORGÄNGE

Der **Volumenfluss** I in und aus dem Volumen ist gleich der zeitlichen Änderung $\dot{N}$ der Teilchen im Volumen

$$-I \stackrel{!}{=} \dot{N} = \partial_t N\,.$$

mit $\partial_t = \frac{\partial}{\partial t}$. Vorzeichen: Positives I = Abfluss, Negatives I = Zufluss.

Aus dieser Beziehung ergibt sich

$$\partial_t N + I = 0 = \partial_t \int_V \rho(\vec{r})\,\mathrm{d}V + \oint_A \vec{j}\cdot\vec{n}\,\mathrm{d}A$$

4. TRANSPORTVORGÄNGE

Aus dem **Gaußschem Satz** folgt, dass zwischen Fluss und Divergenz gilt

$$\oint_A \vec{j} \cdot \vec{n} \, \mathrm{d}A = \int_V \mathrm{div} \, \vec{j} = I$$

mit div $/\vec{\nabla} = (\partial_x, \partial_y, \partial_z)$ der **Divergenz des Vektorfeldes** $\vec{j}$.

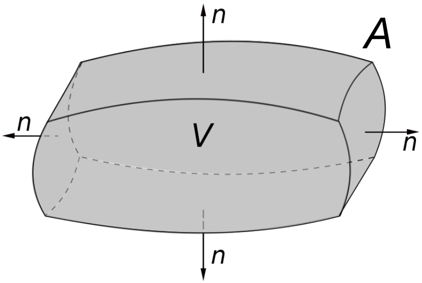
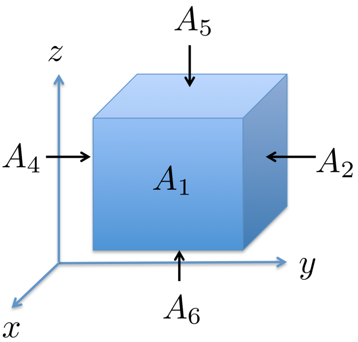


Illustration der Flächennormalen $\vec{n}$ und des Oberflächenintegrals A

4. TRANSPORTVORGÄNGE

Beispiel: Fluss eines Vektorfeldes $\vec{j} = (x, y, z)$ durch die Oberfläche eines Würfels mit Volumen V

Die Kantenlänge sei 2 und der Mittelpunkt in $\vec{x} = (2, 2, 2)$, i.e. $x, y, z \in [1, 3]$



Gesamtfluss durch die Oberfläche:

$$\oint_A \vec{j}\cdot\vec{n}\,\mathrm{d}A = \int_{A_1} \vec{j}\cdot\vec{n}_1\,\mathrm{d}y\mathrm{d}z + \int_{A_2} \vec{j}\cdot\vec{n}_2\,\mathrm{d}x\mathrm{d}z + \int_{A_3} \vec{j}\cdot\vec{n}_3\,\mathrm{d}y\mathrm{d}z + \int_{A_4} \vec{j}\cdot\vec{n}_4\,\mathrm{d}x\mathrm{d}z + \int_{A_5} \vec{j}\cdot\vec{n}_5\,\mathrm{d}x\mathrm{d}y + \int_{A_6} \vec{j}\cdot\vec{n}_6\,\mathrm{d}x\mathrm{d}y$$

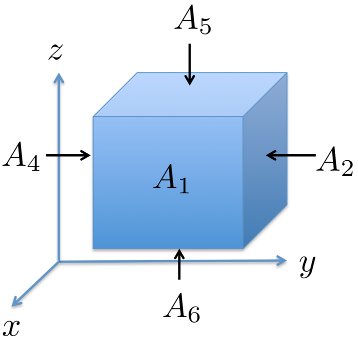
Für den Fluss durch A_1 folgt z.B.

$$\int_{A_1} (3, y, z)\cdot(1, 0, 0)\,\mathrm{d}y\mathrm{d}z = \int_1^3\int_1^3 3\,\mathrm{d}y\mathrm{d}z = 2\times 2\times 3 = 12 \tag{2}$$

4. TRANSPORTVORGÄNGE

Beispiel: Fluss eines Vektorfeldes $\vec{j} = (x, y, z)$ durch die Oberfläche eines Würfels mit Volumen V

Die Kantenlänge sei 2 und der Mittelpunkt in $\vec{x} = (2, 2, 2)$, i.e. $x, y, z \in [1, 3]$



Gesamtfluss durch die Oberfläche:

$$\oint_A \vec{j} \cdot \vec{n} \, \mathrm{d}A = 12 + 12 - 4 - 4 + 12 - 4 = 24$$

Analog finden wir mit

$$\operatorname{div} \vec{j} = \vec{\nabla} \cdot \vec{j} = \partial_x x + \partial_y y + \partial_z z = 3$$

für das **Volumenintegral**

$$\int_V \operatorname{div} \vec{j} \, \mathrm{d}V = \int_1^3 \int_1^3 \int_1^3 3 \, \mathrm{d}x \, \mathrm{d}y \, \mathrm{d}z = 2^3 \times 3 = 24 \tag{3}$$

4. TRANSPORTVORGÄNGE

D.h. für unsere Beziehung ergibt sich ($\rho = \rho(\vec{r})$)

$$\begin{aligned}\partial_t N + I = 0 &= \partial_t \int_V \rho \,\mathrm{d}V + \oint_A \vec{j} \cdot \vec{n} \,\mathrm{d}A \\ &= \partial_t \int_V \rho \,\mathrm{d}V + \int_V \operatorname{div} \vec{j} \,\mathrm{d}V\end{aligned}$$

Wir können Integral und Differential vertauschen: (ρ differenzierbar, V konst. über t)

$$\int_V \left[\partial_t \rho + \operatorname{div} \vec{j}\right] \mathrm{d}V = 0$$

bzw.

$$\partial_t \rho + \operatorname{div} \vec{j} = \partial_t \rho + \vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0$$

denn für die beiden Integranden gilt $\int_V \partial_t \rho \,\mathrm{d}V = -\int_V \operatorname{div} \vec{j} \,\mathrm{d}V$.

4. TRANSPORTVORGÄNGE

4.3 Kontinuitätsgleichungen

Wir haben uns die Kontinuitätsgleichungen hergeleitet:

Partielle Differentialgleichung die zu einer Erhaltungsgröße gehört.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla}\vec{j} = \partial_t \rho + \mathrm{div}\,\vec{j} = 0 = \partial_t\,\rho + \partial_x\,j_x + \partial_y\,j_y + \partial_z\,j_z\,.$$

Verknüpft zeitliche Änderung der zur Erhaltungsgröße gehörenden Dichte ρ mit der räumlichen Änderung ihrer Stromdichte $\vec{j} = (j_x, j_y, j_z)$.

4. TRANSPORTVORGÄNGE

Zusammenhang der Kontinuitätsgleichung mit ihrer Erhaltungsgröße Q:

Die in einem Volumen V enthaltene Erhaltungsgröße (Ladung, Energie, Masse) ist das **Volumenintegral ihrer Dichte**

$$Q = \int_V \mathrm{d}^3x\, \rho(t, \vec{x})$$

Für die zeitliche Änderung einer Erhaltungsgröße Q gilt dann, dass

$$\partial_t Q = \dot{Q} = \int_V \mathrm{d}^3x\, \partial_t \rho(t, \vec{x}) \stackrel{!}{=} -\int_V \mathrm{div}\, \vec{j}$$

4. TRANSPORTVORGÄNGE

Thermischer Fluss als Kontinuitätsproblem:

$$u \;\widehat{=}\; \text{thermische Energiedichte} = \frac{\text{thermische Energie } W_T}{\text{Volumen } V} \qquad [u] = \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{m}^3}\,,$$

$$\vec{w} \;\widehat{=}\; \text{Wärmestromdichte} = \frac{\text{Wärme}}{\text{Zeit} \times \text{Fläche}} \qquad [w] = \frac{\mathrm{W}}{\mathrm{s\,m}^2}\,,$$

Aus der Kontinuitätsgleichung folgt die Bedingung für

Energieerhaltung: $\boxed{\vec{\nabla}\vec{w} + \partial_t u = 0\,.}$

4. TRANSPORTVORGÄNGE

4.4 Allgemeine Wärmeleitung

Wärme fließt nur, wenn eine Temperaturdifferenz ΔT zwischen zwei Orten vorliegt:

$$w \sim \frac{\Delta T}{\Delta x} \qquad \text{(Gradient)}$$

mit Δx der **Distanz zweier Punkte**.

Ansatz für die Wärmestromdichte $\vec{w}$ aus den Überlegungen in der Einleitung:

$$\vec{w} = -\kappa \, \mathrm{grad}\, T$$

4. TRANSPORTVORGÄNGE

Einsetzen unseres Ansatzes $\vec{w} = -\kappa \, \mathrm{grad}\, T$ in die Kontinuitätsgleichung:

$$\mathrm{div}\ (-\kappa \, \mathrm{grad}\, T) + \partial_t u = 0$$

Mit der Wärmekapazität pro Volumen $\tilde{c} = C_V / V$ folgt

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

und mit der Annahme, dass $\tilde{c} \neq \tilde{c}(T), \kappa \neq \kappa(T)$ erhalten wir die Wärmeleitgleichung:

$$\boxed{\nabla^2 T - \frac{\tilde{c}}{\kappa} \partial_t T = 0}$$

mit $\nabla^2 T = \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} T = \mathrm{div}\, \mathrm{grad}\, T$.

4. TRANSPORTVORGÄNGE

Beispiel: Wärmeleitung in einem Stab mit $T_2 > T_1$

Mit der Wärmeleitgleichung finden wir

$$\partial_x^2 T - \frac{\tilde{c}}{\kappa}\,\partial_t T = 0$$

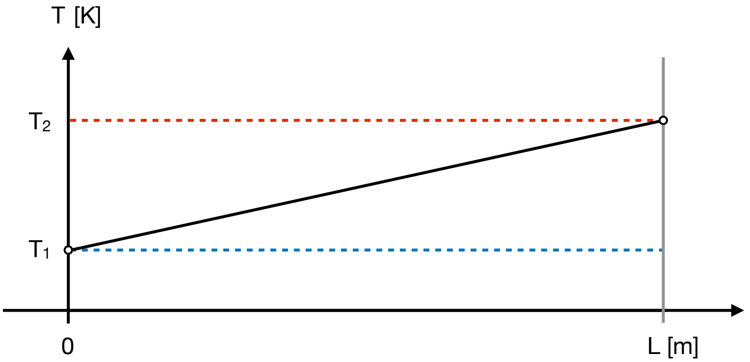
mit $\partial_x^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2}$.

4. TRANSPORTVORGÄNGE

Stationäre Lösungen mit $\partial_t T = 0$ dieser Differentialgleichung:

stationär = unendlich großes Wärmereservoir auf beiden Seiten

$$\partial_x^2 T = 0 \qquad \Rightarrow T(x) \text{ ist linear}$$



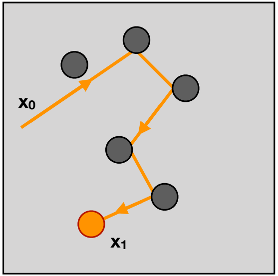
4. TRANSPORTVORGÄNGE

4.5 Diffusion

Ein Teilchen in "thermischer Bewegung" ($E_{\mathrm{kin}} \sim k_B T$) ändert unregelmässig Richtung und Betrag seiner Geschwindigkeit

Mittlere freie Weglänge

$$\ell = \frac{1}{\sqrt{2}\frac{N}{V}\sigma}\,, \qquad \sigma = \pi d^2$$



Der Fluss einer bestimmten Art Teilchen von einem Ort x_0 nach x_1 hängt von der Konzentration ρ ab. $\Leftrightarrow$ Analog für den Fluss von x_1 nach x_0.

4. TRANSPORTVORGÄNGE

4.5.1 Das erste Ficksche Gesetz

Das erste Ficksche Gesetz setzt die **Gestamtflussdichte** $\vec{j}$ mit dem **Gradienten der Konzentration**, grad $\rho = \nabla \rho$ in Verbindung,

$$\boxed{\vec{j} = -D\,\mathrm{grad}\,\rho}$$

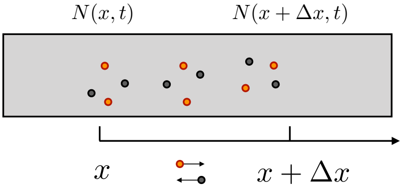
mit dem Diffusionskoeffizienten D, $[D] = \frac{\mathrm{m}^2}{\mathrm{s}}$.

D hängt von dem involvierten Gas ab, und es kann gelten, dass $D = D(\rho)$.

4. TRANSPORTVORGÄNGE

Herleitung des ersten Fickschen Gesetzes in einer Dimension (Berg, 1977)

Teilchen bewegen sich **zufällig** um Längenskala Δx während Zeit Δt



- $N(x, t)$: Anzahl Teilchen bei x zum Zeitpunkt t
- Zu einem gewählten Zeitpunkt t bewegt sich die Hälfte der Teilchen um Δx nach rechts bzw. links

$\rightarrow$ Es gibt keine bevorzugte Gesamtrichtung

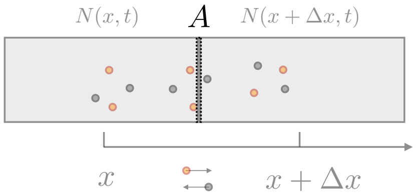
Die Anzahl Teilchen, welche sich **insgesamt** nach rechts bewegen ist dann

$$\frac{1}{2}N(x,t) - \frac{1}{2}N(x+\Delta x,t) = -\frac{1}{2}\left[N(x+\Delta x,t) - N(x,t)\right]$$

4. TRANSPORTVORGÄNGE

Stromdichte j: Anzahl Teilchen, welche sich während Δt durch Fläche A bewegen

$$j = -\frac{1}{2}\left[\frac{N(x+\Delta x, t)}{A\,\Delta t} - \frac{N(x,t)}{A\,\Delta t}\right]$$



A ist normal zur Bewegungsrichtung *x*

4. TRANSPORTVORGÄNGE

Wir können Zähler und Nenner mit $(\Delta x)^2$ multiplizieren, Δt nach vorne ziehen:

$$j = -\frac{(\Delta x)^2}{2\Delta t}\left[\frac{N(x+\Delta x,t)}{A\,(\Delta x)^2} - \frac{N(x,t)}{A\,(\Delta x)^2}\right]$$

Die **Konzentration** ist definiert als Anzahl Teilchen pro Volumen:

$$\rho(x,t) = \frac{N(x,t)}{A\,\Delta x} = \frac{N(x,t)}{\Delta V}\,.$$

Weiter führen wir den **Diffusionskoeffizienten** ein: $D = (\Delta x)^2/(2\Delta t)$.Es folgt

$$j = -D\left[\frac{\rho(x+\Delta x,t)}{\Delta x} - \frac{\rho(x,t)}{\Delta x}\right] \Rightarrow j = -D\frac{\partial\rho}{\partial x}$$

Wobei wir für den letzten Schritt $\Delta x \to 0$ angenommen haben.

4. TRANSPORTVORGÄNGE

Verallgemeinerung in drei Dimensionen ergibt: $\vec{j} = -D\,\nabla\rho = -D\,\text{grad}\,\rho$

4.5.2 Das zweite Ficksche Gesetz

Setzen wir unseren gefunden Ausdruck für die Stromdichte nun in die Kontinuitätsgleichung ein, erhalten wir

$$\partial_t\rho + \text{div}\,\vec{j} = 0 \Rightarrow \partial_t\rho - \text{div}\,(D\,\text{grad}\,\rho) = \partial_t\rho - \nabla\cdot(D\,\nabla\rho) = 0$$

Wenn wir annehmen, dass D konstant ist, erhalten wir

$$\partial_t\rho = D\,\nabla^2\rho = D\,\Delta\rho$$

mit $\Delta = \nabla^2$ dem Laplace-Operator $\rightarrow \Delta\rho = \partial_x^2\rho + \partial_y^2\rho + \partial_z^2\rho$

4. TRANSPORTVORGÄNGE

Der Zusammenhang zwischen zeitlicher und räumlicher Ableitung ist das zweite Ficksche Gesetz oder die **Diffusionsgleichung**:

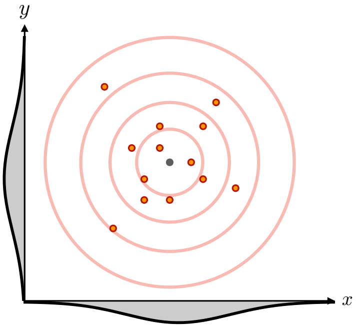
$$\boxed{\Delta\rho - \frac{1}{D}\partial_t\rho = 0}$$

Beispiel: Ausbreitung eines gauß-verteilten Gases $(\sigma_x = \sigma_y = \sigma_0,\ \mu_x = \mu_y = 0)$

Anfangsverteilung bei $t = 0$, $r = \sqrt{x^2 + y^2}$:

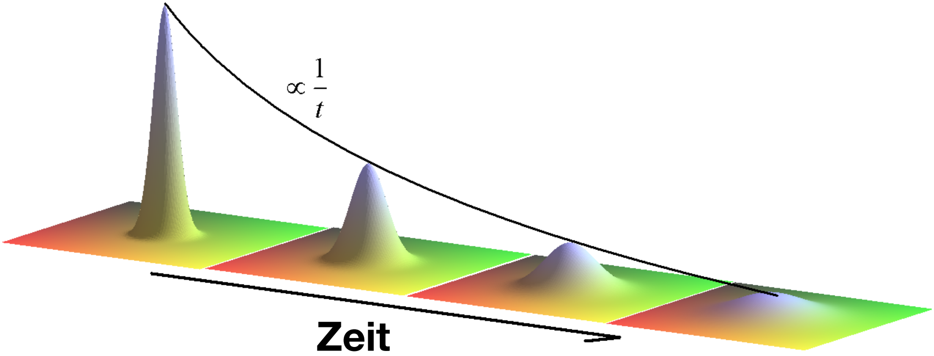
$$\rho(r, t = 0) = \frac{\rho_0}{2\pi\,\sigma_0^2}\, e^{-r^2/(2\sigma_0^2)}$$

$\int_0^\infty \rho(r, t = 0)\,\mathrm{d}V = \rho_0$



4. TRANSPORTVORGÄNGE

Wie schaut diese Verteilung nach einer Zeit t aus?



4. TRANSPORTVORGÄNGE

Wie schaut diese Verteilung nach einer Zeit t aus?

Lösungsskizze: Transformiere 2D Diffusionsgleichung in den Fourierraum $(x, y \to k_x, k_y)$

$$\hat{\rho}(k_x, k_y, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2\pi i (k_x x + k_y y)} \rho(x, y, t) \, \mathrm{d}x \, \mathrm{d}y$$

mit $\hat{\rho}$ der Dichte im Fourierraum. Wir finden:

$$\Delta\rho - \frac{1}{D}\partial_t \rho = 0 \Rightarrow (2\pi)^2 \; \hat{\rho} \left(k_x^2 + k_y^2\right) + \frac{1}{D}\partial_t \, \hat{\rho} = 0$$

wobei $\partial_j^2 \rho = (2\pi i \, k_j)^2 \; \hat{\rho}$ und wir $i^2 = -1$ benutzt haben

Die Lösung der Differentialgleichung ist dann schlicht $\hat{\rho} = A \, e^{-D(2\pi)^2 \left(k_x^2 + k_y^2\right) t}$

4. TRANSPORTVORGÄNGE

Wir transformieren unsere Lösung $\hat{\rho} = A\, e^{-D(2\pi)^2\left(k_x^2+k_y^2\right)t}$ zurück in den Normalraum:

$$\begin{aligned}\rho(x,y,t) &= A \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} e^{2\pi i(k_x\,x+k_y\,y)}\, e^{-D(2\pi)^2\left(k_x^2+k_y^2\right)t}\, \mathrm{d}k_x \mathrm{d}k_y \\ &= A\left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{2\pi i k_x\,x-Dt(2\pi k_x)^2}\,\mathrm{d}k_x\right)\left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{2\pi i k_y\,y-Dt(2\pi k_y)^2}\,\mathrm{d}k_y\right)\end{aligned}$$

Nach Auswertung der beiden Integrale erhalten wir als Lösung:

$$\rho(x,y,t) = \frac{A}{4\pi D\,t} e^{-\left(x^2+y^2\right)/(4Dt)}$$

und können noch die Ersetzung $x^2 + y^2 = r^2$ vornehmen und für die Normierung erhalten wir $A = \rho_0$.

4. TRANSPORTVORGÄNGE

Einschub:

Lösung der Rücktransformationsintegrale $2\pi k_x = k \rightarrow \mathrm{d}k_x = \frac{1}{2\pi}\mathrm{d}k$

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx-Dtk^2}\,\mathrm{d}k &= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx-Dtk^2-\frac{x^2}{4Dt}+\frac{x^2}{4Dt}}\,\mathrm{d}k \\
&= \frac{1}{2\pi}e^{\frac{-x^2}{4Dt}}\int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx-Dtk^2+\frac{x^2}{4Dt}}\,\mathrm{d}k \\
&= \frac{1}{2\pi}e^{\frac{-x^2}{4Dt}}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\left(k\sqrt{Dt}-\frac{ix}{2\sqrt{Dt}}\right)^2}\,\mathrm{d}k
\end{aligned}$$

Wir substituieren $k\sqrt{Dt} - \frac{ix}{2\sqrt{Dt}} = u$ und $\mathrm{d}k = \frac{1}{\sqrt{Dt}}\mathrm{d}u$ und erhalten

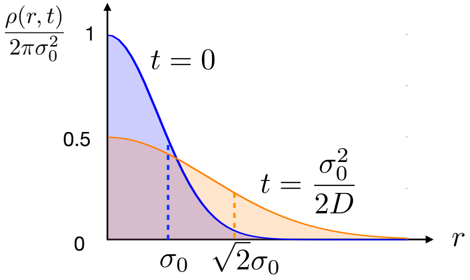
$$\frac{1}{2\pi\sqrt{Dt}}e^{\frac{-x^2}{4Dt}}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-u^2}\,\mathrm{d}u = \frac{1}{2\pi\sqrt{Dt}}e^{\frac{-x^2}{4Dt}} \times \sqrt{\pi} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}\sqrt{Dt}}e^{\frac{-x^2}{4Dt}}$$

4. TRANSPORTVORGÄNGE

Der Vergleich mit unseren Anfangsbedingungen ($t = 0$) ergibt dann

$$\rho(r,t) = \frac{\rho_0}{2\pi\,\sigma^2(t)}\, e^{-r^2/(2\sigma(t)^2)}$$

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



Zeitpunkt bei dem $\sigma_0^2 \to 2\sigma_0^2$:

$$2\sigma_0^2 = \sigma_0^2 + 2Dt \quad \to \sigma_0^2 = 2Dt$$

$$\to t = \sigma_0^2/(2D)$$

Für große t gilt: $\sigma(t) \sim \sqrt{t}$

4. TRANSPORTVORGÄNGE

Die Lösung für die ein-dimensionalen Diffusionsgleichung

$$\partial_x^2 \rho(x,t) - \frac{1}{D}\partial_t \rho(x,t) = 0 \tag{4}$$

kann mit der gleichen Methode hergeleitet werden.

Wir finden

$$\rho(x,t) = \frac{\rho_0}{\sqrt{4\pi D t}}\, e^{-x^2/(4\,D\,t)}$$

bzw.

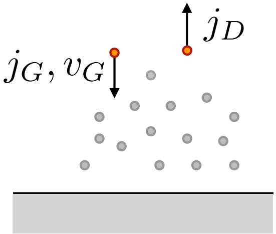
$$\rho(x,t) = \frac{\rho_0}{\sqrt{2\pi\sigma^2(t)}}\, e^{-x^2/(2\sigma^2(t))}$$

mit $\sigma^2(t) = \sigma_0^2 + 2Dt$ falls die Anfangsdichte schon eine Breite σ_0 aufweist.

4. TRANSPORTVORGÄNGE

Beispiel: Brownsche Bewegung in der Atmosphäre

Betrachte Teilchen im Gravitationspotential der Erde mit Teilchenzahldichte $\rho(h) = \rho_0\, e^{-m\,g\,h/(k_B T)}$ (vgl. letzte Vorlesung, Folie 37)



- Grav.-Kraft führt zu Teilchengeschw. v_G:

  $v_G = B\,m\,g \quad$ (Reibungsabhängig)

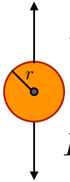
  $j_G = \rho(h)\, v_G$
- Diffusion:

  $j_D = -D\,\partial_h\,\rho(h)$
- Im **Gleichgewicht** muss gelten

  $\vec{j}_G + \vec{j}_D = j_G - j_D = 0$

4. TRANSPORTVORGÄNGE

Die Reibungskraft F_f kompensiert im Gleichgewicht die Gravitationskraft F_g:



$$F_f = 6\pi\, r\, \eta\, v_G$$

$$F_g = m\, g$$

Wir finden

$$m\, g = 6\pi\, r\, \eta\, v_G \rightarrow v_G = \frac{m\, g}{6\pi\, r\, \eta}$$

mit η der **Viskosität** und r dem **Teilchenradius**.

Damit finden wir mit $\vec{j}_G + \vec{j}_D = j_G - j_D = 0$:

$$\left(\frac{m\, g}{6\pi\, r\, \eta}\right) \rho + D \left(-\frac{m\, g}{k_B T}\right) \rho = 0 \quad \Rightarrow D = \frac{k_B\, T}{6\pi\, \eta\, r}$$

4. TRANSPORTVORGÄNGE

Wir groß ist das **mittlere Verschiebungsquadrat** eines Probeteilchens?

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\int x^2 \, \rho(x) \, \mathrm{d}x}{\int \rho(x) \, \mathrm{d}x}$$

Lösung der 1D Diffusionsgleichung: $\rho(x) = \frac{\rho_0}{\sqrt{4\pi D t}} \, e^{-x^2/(4Dt)}$

Wir finden

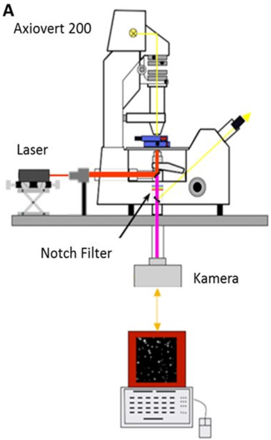
$$\langle x^2 \rangle = \sigma^2 = 2\,D\,t = \frac{k_B T}{3\pi \, \eta \, r} t$$

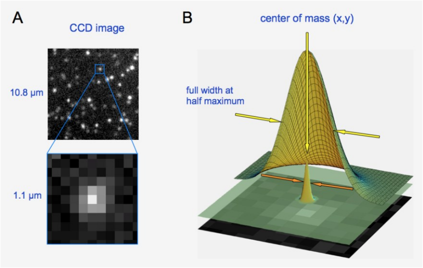
In 2 bzw. 3 Dimensionen, erhalten wir $2\langle x^2 \rangle$ bzw. $3\langle x^2 \rangle$

D.h. bei bekannter Viskosität und gemessener Verschiebung kann r bestimmt werden

4. TRANSPORTVORGÄNGE

Anwendungen: Bestimmung der Größe von Makromolekülen in Lösungen via Fluoreszenzmarkierungen





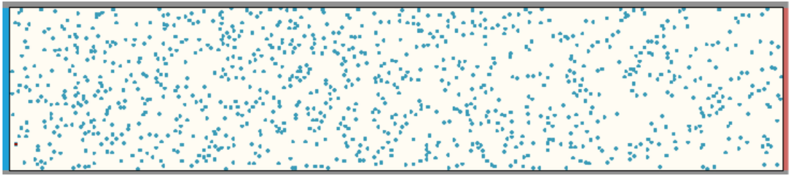
4. TRANSPORTVORGÄNGE

4.6 Konvektion

Wärmetransport durch Stofftransport

Beispiel: Konvektion eines idealen Gases

T_1



$T_2 > T_1$

Simulation mit $T_1 = 300$ K, $T_2 = 600$ K

4. TRANSPORTVORGÄNGE

Die Wärmeleitfähigkeit eines idealen Gases mit Durchschnittsgeschwindigkeit $\langle v \rangle$ und mittlerer freier Weglänge ℓ der Gasmoleküle ist

Theorie von Enskog:

$$\boxed{\kappa = \frac{25\pi}{64} \frac{N}{V} \frac{3}{2} k_B \, \ell \, \langle v \rangle}$$

Herleitung von κ umständlich

$\Rightarrow$ κ ist unabhängig von $\frac{N}{V}$, da $\ell \propto \frac{V}{N}$ (vgl. letzte Vorlesung)

Erst bei niedrigem Druck P wird κ abhängig von $\frac{N}{V}$, da dann $\ell >$ Gefäßabmessung $\Rightarrow$ **Wärmeisolierung durch Vakuum**

4. TRANSPORTVORGÄNGE

Verständnisfragen: (Diskutieren Sie mit ihrem Sitznachbarn)

- Was ist Effusion? Was ist Diffusion?
- Auf welche drei Arten kann Wärmeleitung stattfinden?
- Was ist die Kernaussage der Kontinuitätsgleichung? Was ist die Relation zwischen der Dichte und ihrer zugehörigen Erhaltungsgröße?
- Was sind die Kernaussagen des ersten und des zweiten Fickschen Gesetzes? Wie haben wir beide Relationen hergeleitet?
- Was sind die wesentlichen Eigenschaften der Wärmeleitgleichung und wie sieht ihre stationäre Lösung aus?
- Was ist Brownsche Bewegung? Was kann man aus dem mittleren Verschiebungsquadrat lernen?