Entropie und die Richtung der Zeit

Thomas Neusius

8. Juli 2005

Satz von Gauß

Eine Dimension:

$$\vec{v}(1) - \vec{v}(0) = \int_0^1 \frac{\mathrm{d}\vec{v}(x)}{\mathrm{d}x}\mathrm{d}x$$

Zwei Dimensionen:

$$\begin{aligned}
\int_{Rand} \vec{v}(x,y)\mathrm{d}s &= \int_0^1 \vec{v}(x,0)\mathrm{d}x + \int_0^1 \vec{v}(1,y)\mathrm{d}y - \int_0^1 \vec{v}(x,1)\mathrm{d}x - \\
&\qquad - \int_0^1 \vec{v}(0,y)\mathrm{d}y \\
&= \int_0^1\int_0^1 \frac{\partial}{\partial x} v_x(x,y)\mathrm{d}y\mathrm{d}x - \int_0^1\int_0^1 \frac{\partial}{\partial y} v_y(x,y)\mathrm{d}x\mathrm{d}y \\
&= \int_{Volumen} \left(\frac{\partial}{\partial x} v_x(x,y) - \frac{\partial}{\partial y} v_y(x,y)\right)\mathrm{d}x\mathrm{d}y
\end{aligned}$$

In drei Dimensionen:

$$\int_{Rand\ V} \vec{v}(\vec{x})\mathrm{d}\sigma = \int_V \left(\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z}\right)\mathrm{d}^3x$$

Barometrische Höhenformel

$\varrho(z)$: Dichte der Luft in der Höhe z
Luftdruck entsteht durch Gewicht der Luft (Erdanziehung)
Volumen einer dünnen Schicht: $A\,\mathrm{d}z$
Masse der Luft darin: $\varrho(z)A\,\mathrm{d}z$
Druckunterschied zwischen den Schichten z und $z+\mathrm{d}z$:

$$\mathrm{d}P(z) = \frac{-\varrho(z)\mathrm{d}Vg}{A} = -\varrho(z)g\mathrm{d}z \Rightarrow \frac{\mathrm{d}P(z)}{\mathrm{d}z} = -\varrho g.$$

Das Gasgesetz besagt: $PV = RT$, also gilt $V = RT/P$.

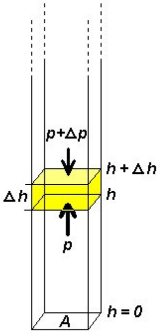
$$\varrho(z) = \frac{m}{V} = \frac{mP(z)}{RT}.$$

Man erhält die Differentialgleichung:

$$\frac{\mathrm{d}\varrho(z)}{\mathrm{d}z} = -\frac{mg}{RT}\varrho(z).$$

Die Lösung lautet:

$$\varrho(z) = \varrho_0 \mathrm{e}^{-\frac{mgz}{RT}}.$$



Ströme

Geschwindigkeitsfeld einer strömenden Flüssigkeit: $\vec{v}(\vec{x}, t)$.
Angenommen diese fließt nur in z-Richtung
Welches Volumen $\mathrm{d}V$ fließt in der Zeit $\mathrm{d}t$ durch die Fläche A?

$$\mathrm{d}V = \mathrm{d}t \int_A v(\vec{x}, t)\mathrm{d}y\mathrm{d}x$$

Die Masse $\mathrm{d}m$ in diesem Volumen ist

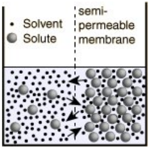
$$\mathrm{d}m = \mathrm{d}t \int_A \varrho(\vec{x}) v(\vec{x}, t)\mathrm{d}y\mathrm{d}x.$$

Wir definieren deswegen den *Strom* als

$$j(\vec{x}, t) := v(\vec{x}, t)\varrho(\vec{x}, t).$$

Ströme verlaufen von Gebieten hoher Dichte zu denen niederer Dichte

$$j = -D\frac{\partial \varrho}{\partial z}.$$



D heißt Diffusionskonstante.

Massenerhaltung

Ein kleines Volumen: V.
Die Masse im Volumen ist $\int_V \varrho \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$
Die Massenänderung ist einerseits bestimmt durch den Fluß $j = \varrho v$, der über den Rand des Volumens verläuft.

$$\int_{Rand\ V} j \mathrm{d}\sigma = \int_V \left(\frac{\partial j}{\partial x} + \frac{\partial j}{\partial y} + \frac{\partial j}{\partial z} \right) \mathrm{d}^3 x = \int_V \frac{\partial j}{\partial z} \mathrm{d}^3 x.$$

Andererseits könnten wir auch direkt die Änderung der Masse berechnen:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \int_V \varrho \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z = \int_V \frac{\partial \varrho}{\partial t} \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z.$$

Da dies für alle V gilt, schließt man

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = \frac{\partial j}{\partial z}.$$

Diffusion

Aus

$$j = -D\frac{\partial \varrho}{\partial z} \quad \text{und} \quad \frac{\partial \varrho}{\partial t} = \frac{\partial j}{\partial z}$$

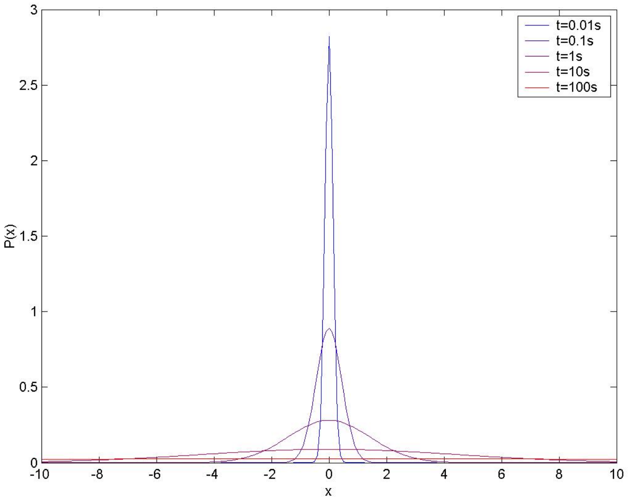
folgt

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = -D\frac{\partial^2 \varrho}{\partial z^2}.$$

Die Lösung lautet:

$$\varrho(z,t) = \frac{\varrho_0}{\sqrt{4\pi D t}}\mathrm{e}^{-\frac{z^2}{4Dt}}.$$

Angenommen, ein Teilchen befinde sich zu $t = 0$ in $z = 0$, dann ist die Wahrscheinlichkeit $P(z,t)$, das Teilchen zu t in z zu finden $P(z,t) = \varrho(z,t)/\varrho_0$


t=0.01s
t=0.1s
t=1s
t=10s
t=100s
P(x)
x
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
-10
-8
-6
-4
-2
0
2
4
6
8
10

Mittlere Abweichung

Es gilt

$$\int_{-\infty}^{\infty} z^2 \mathrm{e}^{-a^2 z^2} \mathrm{d}z = \frac{\sqrt{\pi}}{2a^3}.$$

Damit kann die mittlere quadratische Abweichung eines diffundierenden Teilchens beschrieben werden

$$\begin{aligned}
\langle z^2(t) \rangle &:= \int_{-\infty}^{\infty} z^2 P(z,t) \mathrm{d}z \\
&= \frac{1}{\sqrt{4\pi D t}} \frac{1}{2} \sqrt{\pi (4Dt)^3} \\
&= 2Dt.
\end{aligned}$$

Osmotischer Druck

Eine gelöste Substanz verhält sich wie ein ideales Gas. Sie übt demnach einen Druck aus, den sogenannten *osmotischen Druck*

$$PV = RT$$

- Zusammen mit der Atomhypothese gilt $R = k_B L$, wobei L die Loschmidt- bzw Avogadrozahl ist $L = 6 \cdot 10^{23}$.
- Der osmotische Druck ist ein Phänomen der Thermodynamik.
- Wenn er mikroskopische Ursachen hat, dann müssen auch makroskopische Teilchen, die in einer Flüssigkeit suspendiert sind, diesen Druck verursachen.

5. ***Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen; von A. Einstein.***

In dieser Arbeit soll gezeigt werden, daß nach der molekularkinetischen Theorie der Wärme in Flüssigkeiten suspendierte Körper von mikroskopisch sichtbarer Größe infolge der Molekularbewegung der Wärme Bewegungen von solcher Größe ausführen müssen, daß diese Bewegungen leicht mit dem Mikroskop nachgewiesen werden können. Es ist möglich, daß die hier zu behandelnden Bewegungen mit der sogenannten „Brownschen Molekularbewegung“ identisch sind; die mir erreichbaren Angaben über letztere sind jedoch so ungenau, daß ich mir hierüber kein Urteil bilden konnte.

Wenn sich die hier zu behandelnde Bewegung samt den für sie zu erwartenden Gesetzmäßigkeiten wirklich beobachten läßt, so ist die klassische Thermodynamik schon für mikroskopisch unterscheidbare Räume nicht mehr als genau gültig anzusehen und es ist dann eine exakte Bestimmung der wahren Atomgröße möglich. Erwiese sich umgekehrt die Voraussage dieser Bewegung als unzutreffend, so wäre damit ein schwerwiegendes Argument gegen die molekularkinetische Auffassung der Wärme gegeben.

Gleichgewicht

Einsteins Idee: Es gibt Diffusion und einen „Strom fallender Teilchen“. Beide Ströme müssen im Gleichgewicht gleichgroß sein. Fallende Teilchen erreichen eine Geschwindigkeit, so daß Reibungskraft und Schwerkraft gleichgroß sind:

$$F_{reib} = F_{grav} \quad \Rightarrow \quad mv\zeta = mg \quad \Rightarrow \quad v = \frac{g}{\zeta}.$$

Strom fallender Teilchen:

$$j_{fall} = \varrho \frac{g}{\zeta}$$

Diffusionstrom:

$$j_{diff} = -D \frac{\partial \varrho}{\partial z}$$

Also

$$-D \frac{\partial \varrho}{\partial z} = \frac{\varrho g}{\zeta}.$$

Einsteinbeziehung

Lösung:

$$\varrho(z) = \varrho_0 \mathrm{e}^{-\frac{gz}{D\zeta}}.$$

Andererseits war die Barometrische Höhenformel

$$\varrho(z) = \varrho_0 \mathrm{e}^{-\frac{mgz}{k_B T}}.$$

Ein Vergleich führt zur *Einsteinbeziehung*

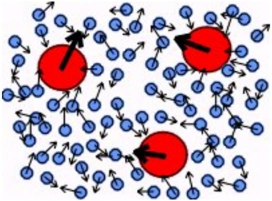
$$D = \frac{k_B T}{m\zeta}$$

Damit ist die mittlere Auslenkung gegeben durch

$$\sqrt{\langle x^2 \rangle} = \sqrt{2Dt} = \sqrt{t\frac{2k_B T}{m\zeta}}.$$

Brownsche Bewegung

1827 beschreibt Robert Brown die nach ihm benannte Bewegung von suspendierten Teilchen in Flüssigkeit.



Diese mittlere Auslenkung ist mit Mikroskop beobachtbar.

Sie tritt auf als die sogenannte *Brownsche Bewegung*. Die im Mikroskop sichtbaren großen Teilchen werden durch die Atome unregelmäßig gestoßen und führen so eine Zitterbewegung aus.