

Physikalische Chemie II

Kinetik und Struktur

Kapitel 1

Verteilungsfunktion

Transportprozesse

Mittelwerte und Verteilungsfunktion

Die Geschwindigkeit $\langle v \rangle$ geht aus einer gewichteten Summation hervor, wobei die Anzahl N_i der Einzelgeschwindigkeit v_i eingeht:

$$\langle v \rangle = (N_1 v_1 + N_2 v_2 + N_3 v_3 + \dots) / N$$

Relevant ist nur die auf die Gesamtzahl von Teilchen N bezogene relative Häufigkeit N_i/N , die eine Wahrscheinlichkeit P_i darstellt.

$$\langle v \rangle = \sum_i N_i/N v_i = \sum_i P_i v_i$$

Die Verteilungsfunktion $f(v)$ anstelle der Einzelwahrscheinlichkeiten ($P=f(v)dv$) beschreibt die Gegebenheiten bei infinitesimal kleinen Geschwindigkeitsintervallen dv :

$$\langle v \rangle = \int f(v) v dv$$

Herleitung der Maxwell-Verteilung

Da bei freien Gasteilchen die Bewegung in einer Dimension x unabhängig ist von Bewegungen in den anderen Dimensionen y und z , lässt sich die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen mit der Geschwindigkeit v angetroffen wird, als Produkt aller Geschwindigkeitskomponenten und infinitesimalen Geschwindigkeitsintervallen darstellen.

$$F(v) dv = f(v_x) \cdot f(v_y) \cdot f(v_z) dv_x dv_y dv_z$$

Herleitung der Maxwell-Verteilung

Nur die Gesamtgeschwindigkeit v^2 ist relevant. Für die Wahrscheinlichkeitsverteilungsfunktion $F(v^2)$ gilt, dass

v^2 in folgende Weise als Summe errechnet wird:

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rightarrow F(v^2) = F(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

und die Wahrscheinlichkeitsverteilungen in den drei Dimensionen nicht voneinander abhängen

$$F(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = f(v_x^2) f(v_y^2) f(v_z^2)$$

Nur Exponentialfunktionen erfüllen diese Gleichung

$$f(v_x) = a e^{\pm b v_x^2}$$

Zu bestimmen bleiben die Koeffizienten a , b und das Vorzeichen für den Exponenten.

Herleitung der Maxwell-Verteilung

Jedes Teilchen muss irgendeine Geschwindigkeit zwischen $-\infty$ und $+\infty$ haben:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(v_x) dv_x = 1 \quad \rightarrow \quad f(v_x) = (b/\pi)^{1/2} e^{-b \cdot v_x^2}$$

Die Größe b bestimmen wir über den Mittelwert von v_x^2 :

$$\langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 f(v_x) dv_x = (b/\pi)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 e^{-b \cdot v_x^2} dv_x = 1/2b$$

$$1/2 m \langle v_x^2 \rangle = 1/3 E_{\text{kin}} = 1/2 kT \quad (\text{Gleichverteilungsgesetz})$$

$$\rightarrow b = m/2kT$$

Maxwell-Boltzmann-Verteilung

Geschwindigkeitsverteilung in einer Dimension

$$f(\mathbf{v}_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-mv_x^2/2kT}$$

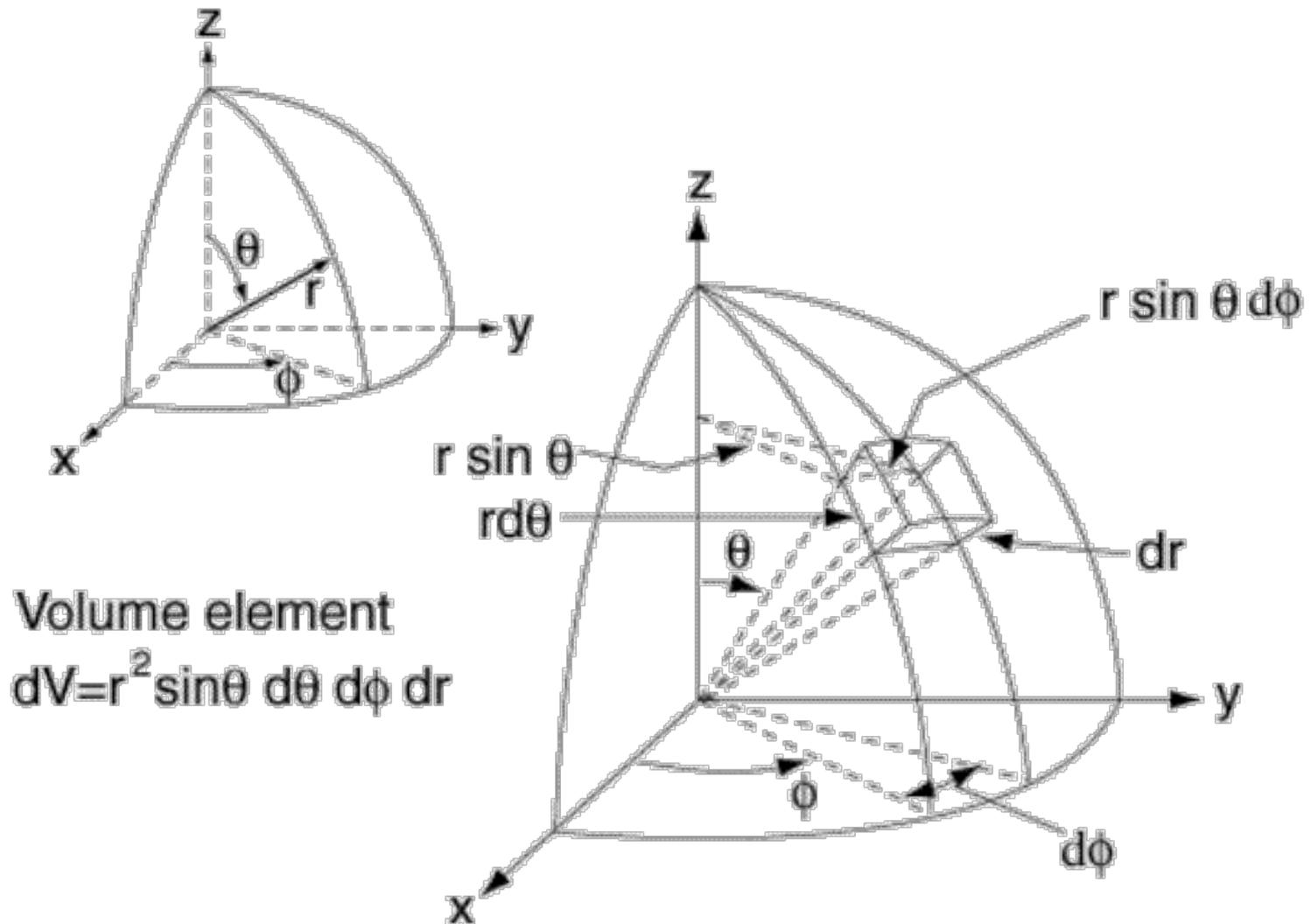
Für den dreidimensionalen Fall gibt $F(v)dv$ die Wahrscheinlichkeit an, ein Teilchen im Geschwindigkeitsintervall $[v, v+dv]$ anzutreffen:

$$F(v)dv = f(v_x) f(v_y) f(v_z) dv_x dv_y dv_z \quad dv_x dv_y dv_z \rightarrow 4\pi v^2 dv$$

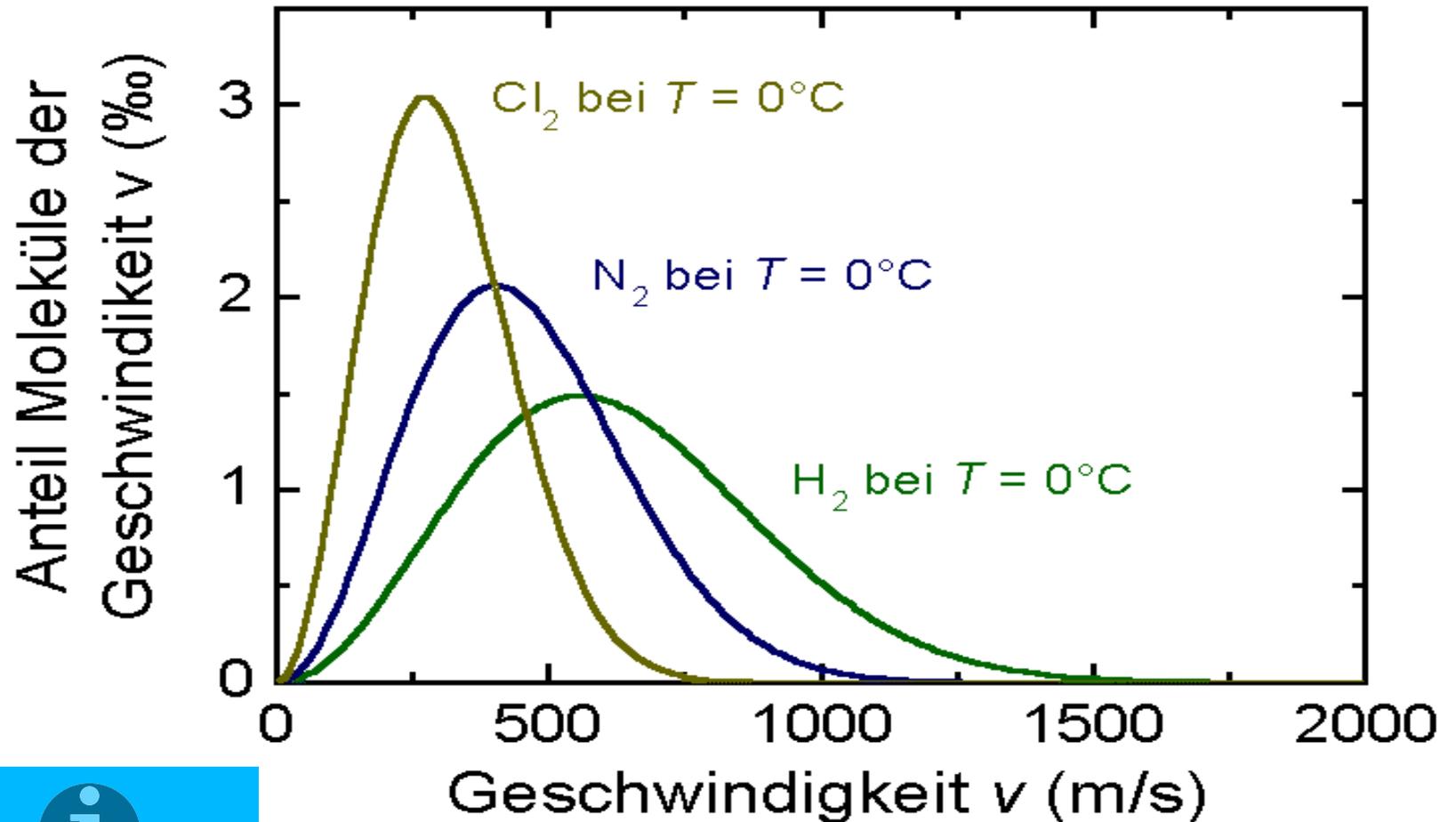
Geschwindigkeitsverteilung in drei Dimensionen

$$F(\mathbf{v}) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT}$$

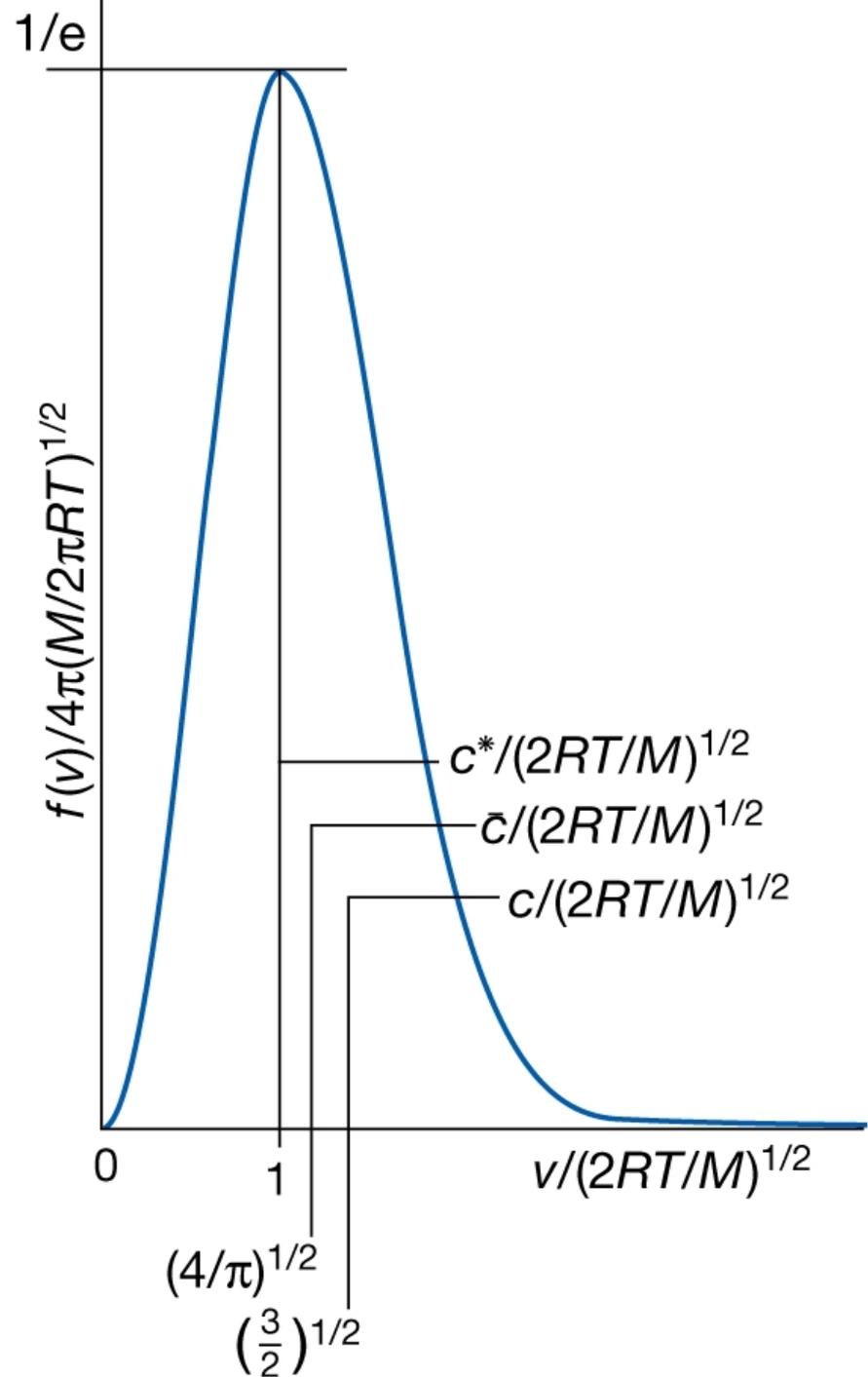
Sphärische Koordinaten



Darstellung der Maxwell-Verteilungsfunktion



Reduzierte Darstellung à la Atkins



Geschwindigkeiten

wahrscheinlichste Geschwindigkeit
Maximum von $F(v)$:

$$v_m = \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2}$$

mittlere Geschwindigkeit:

$$\langle v \rangle = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2}$$

quadratisch gemittelte Geschwindigkeit:

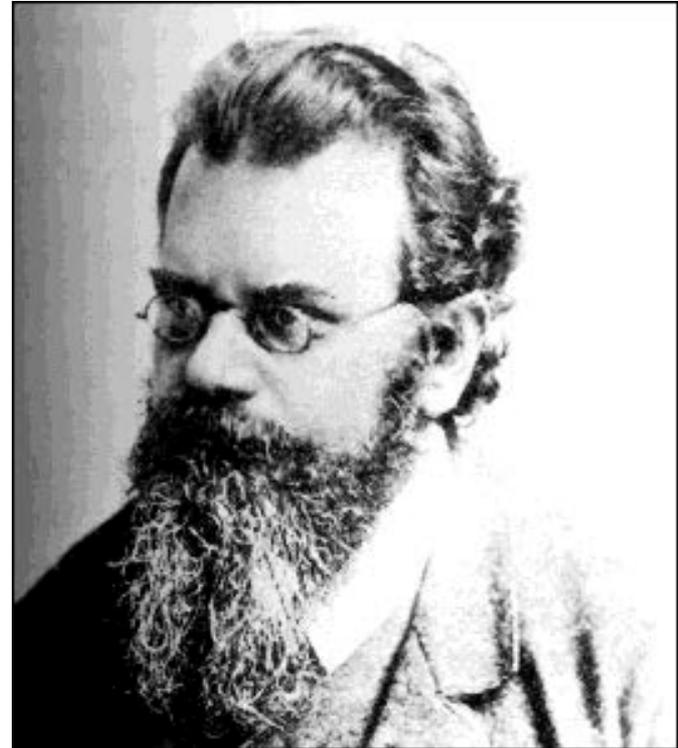
$$\langle v^2 \rangle^{1/2} = \left(\frac{3kT}{m} \right)^{1/2}$$

Geschwindigkeiten (25°C) / ms ⁻¹			
Teilchenart	v_m	$\langle v \rangle$	$\langle v^2 \rangle^{1/2}$
He	1113	1256	1363
N ₂	421	475	516
CO ₂	336	379	411
C ₆ H ₆	252	284	308



James Clerk Maxwell

* 13. Juni 1831, Edinburg (Schottland)
+ 5. Nov. 1879, Cambridge (England)
Maxwellgleichungen



Ludwig Boltzmann

* 20. Feb. 1844, Wien (Österreich)
+ 5. Okt. 1906, Duino (heute Italien)
Statistische Thermodynamik

Energieverteilung der Teilchen

In Maxwell-Verteilung die Beziehung zwischen Geschwindigkeit und Energie ($E = \frac{1}{2}mv^2$; $dE = mv dv = (2E/m)^{\frac{1}{2}} dv$) einsetzen liefert die Verteilung der Teilchenenergie

$$G(E)dE = 2\pi(\pi kT)^{-3/2} E^{1/2} e^{-E/kT} dE$$



Energieverteilung Boltzmann

Anteil von Teilchen mit Energie E unter einer Gesamtheit von Teilchen

$$N(E)/N = e^{-E/kT} / \sum_E e^{-E/kT}$$

Bei g verschiedenen Zuständen, die aber die gleiche Energie E besitzen, gilt

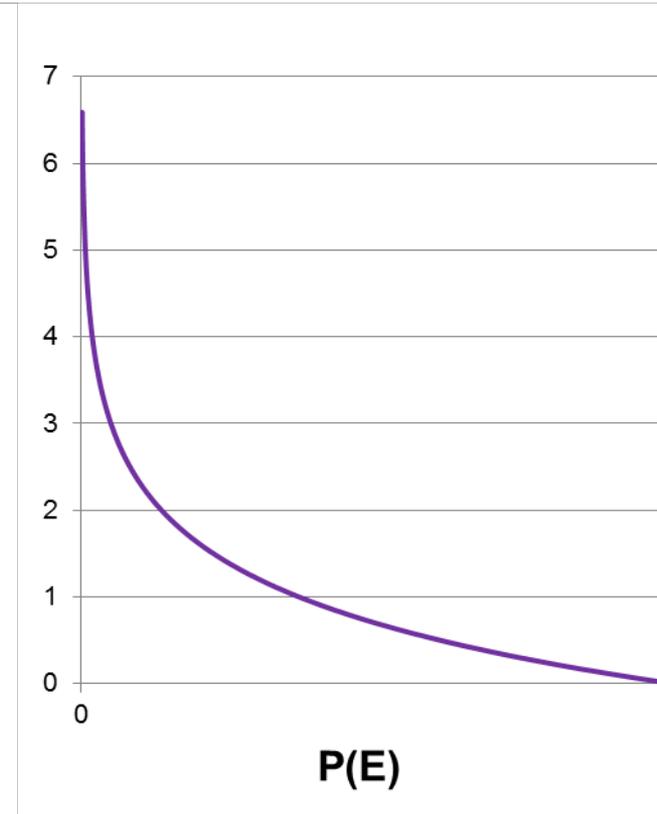
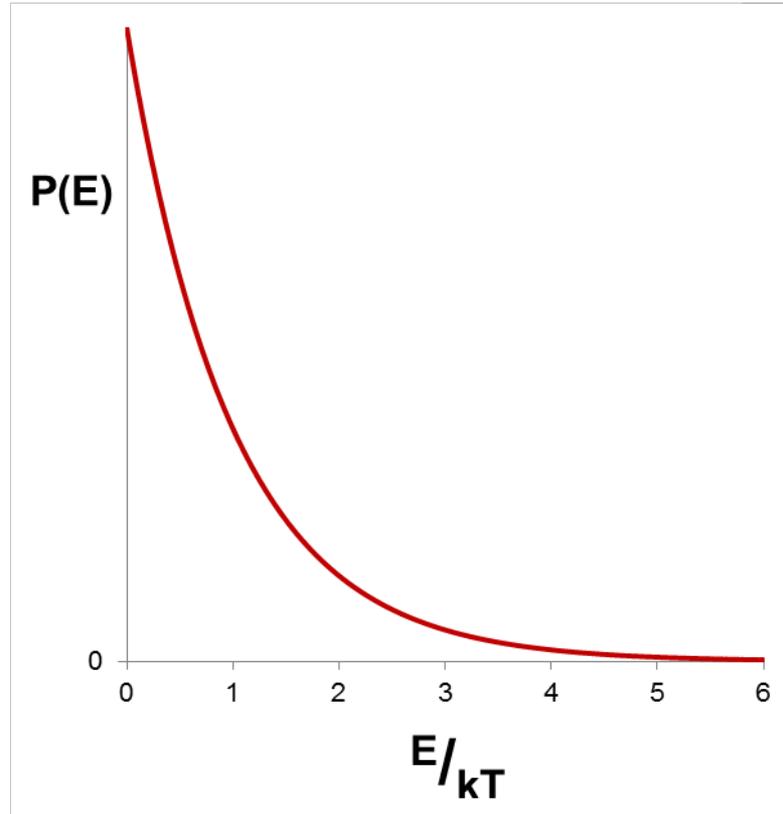
$$N(E) \sim g(E) e^{-E/kT}$$

wobei $g(E)$ als *Entartung* des Zustands bei der Energie E bezeichnet wird.

Wahrscheinlichkeit $P(E)dE$ ein Teilchen bei der Energie E zu finden

$$P(E)dE = \frac{N(E)}{N}$$
$$\sim g(E) e^{-E/kT} dE$$

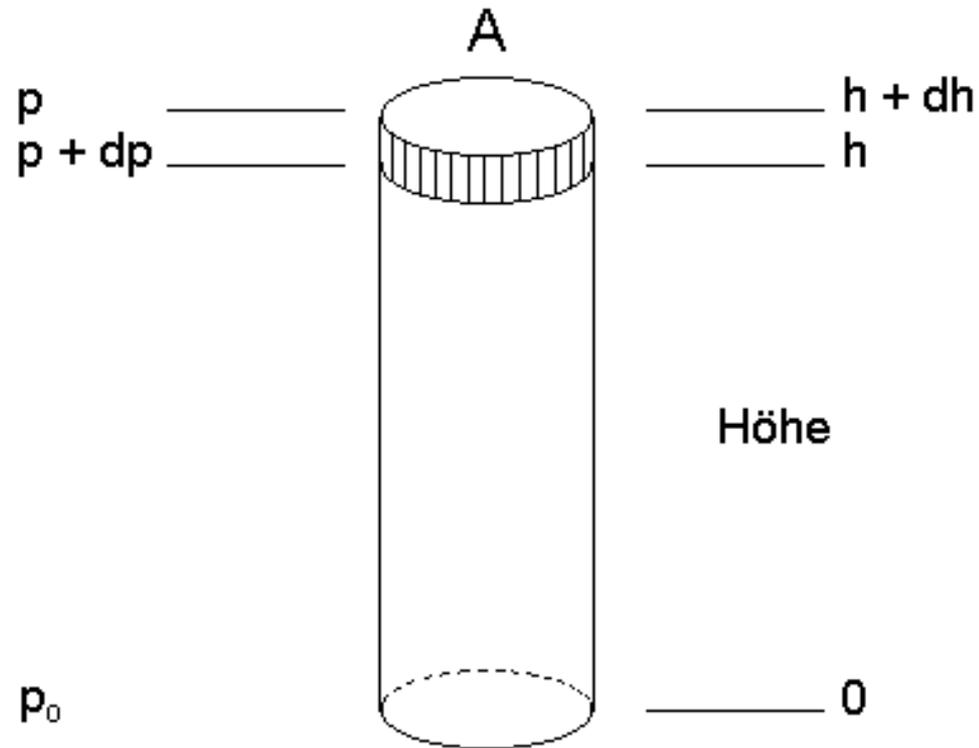
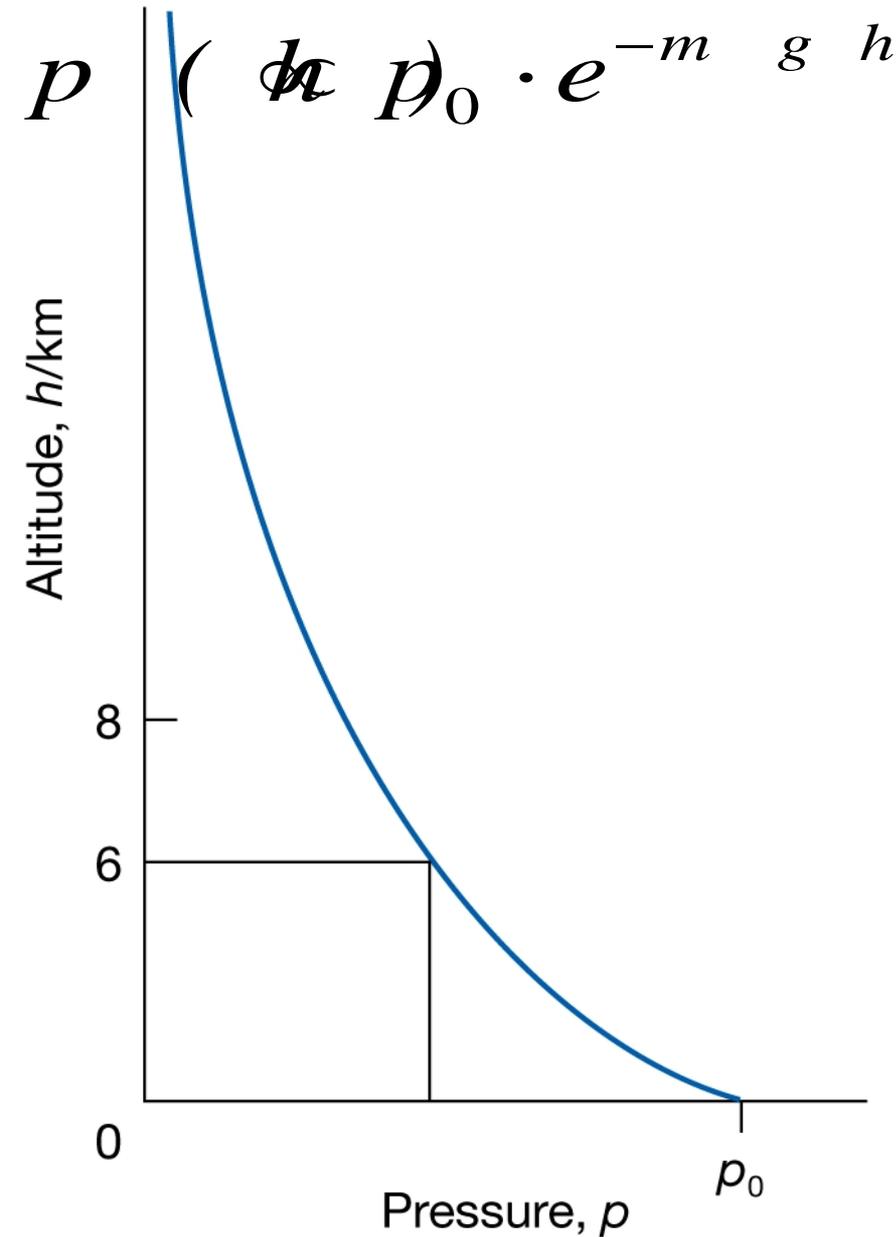
$g(E)$: Entartung



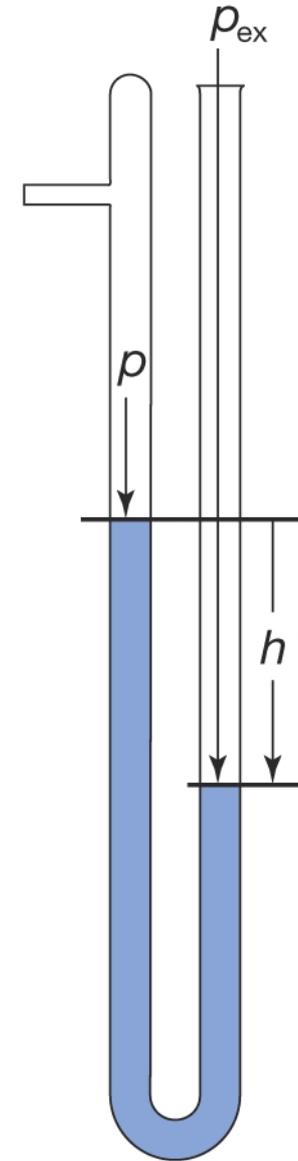
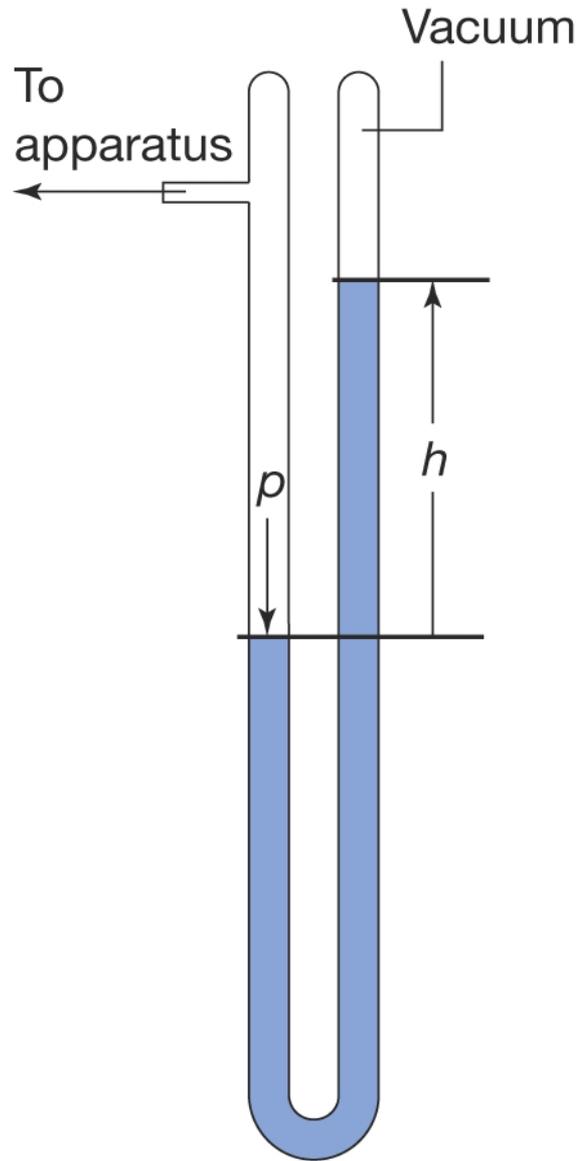
Barometrische Höhenformel (pot. Energie = mgh)

Abhängigkeit der Teilchendichte \tilde{N} und des Druckes von der Höhe h

$$\tilde{N}(h) = \tilde{N}_0 \cdot e^{-m g h}$$



Anwendung: Druckmessung



(a)

(b)

$$\begin{aligned} p &= F/A = mg/A \\ &= mgh/V = \rho gh \\ &\text{(760 mm Hg,} \\ &\text{~ 10 m H}_2\text{O)} \end{aligned}$$

Stöße

Bestimmung der

„Stoßzahl“ z , also der Zahl von Stößen
pro Zeiteinheit,

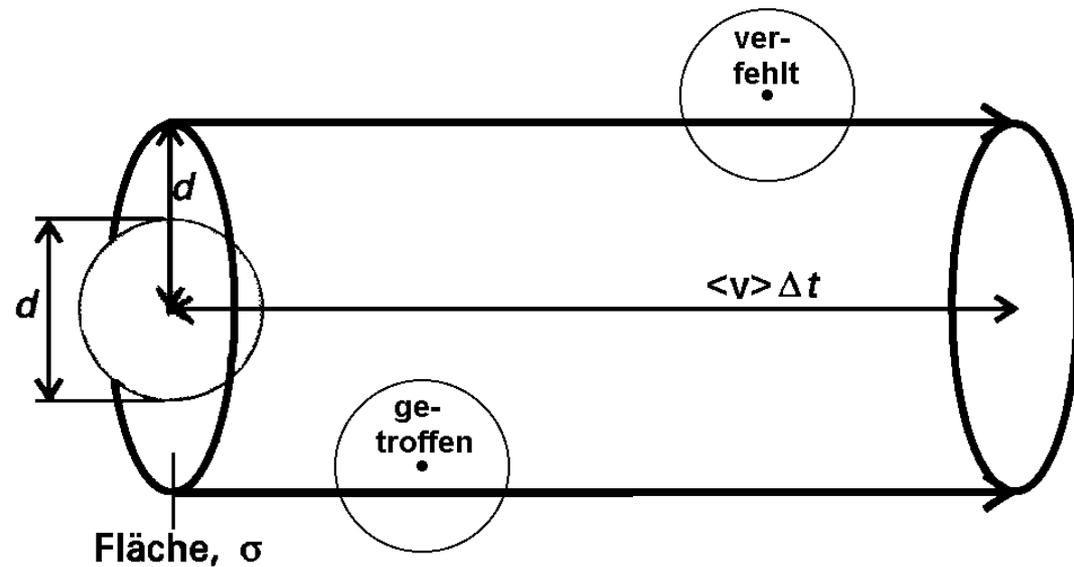
mittleren freien Weglänge λ

auf der Grundlage von

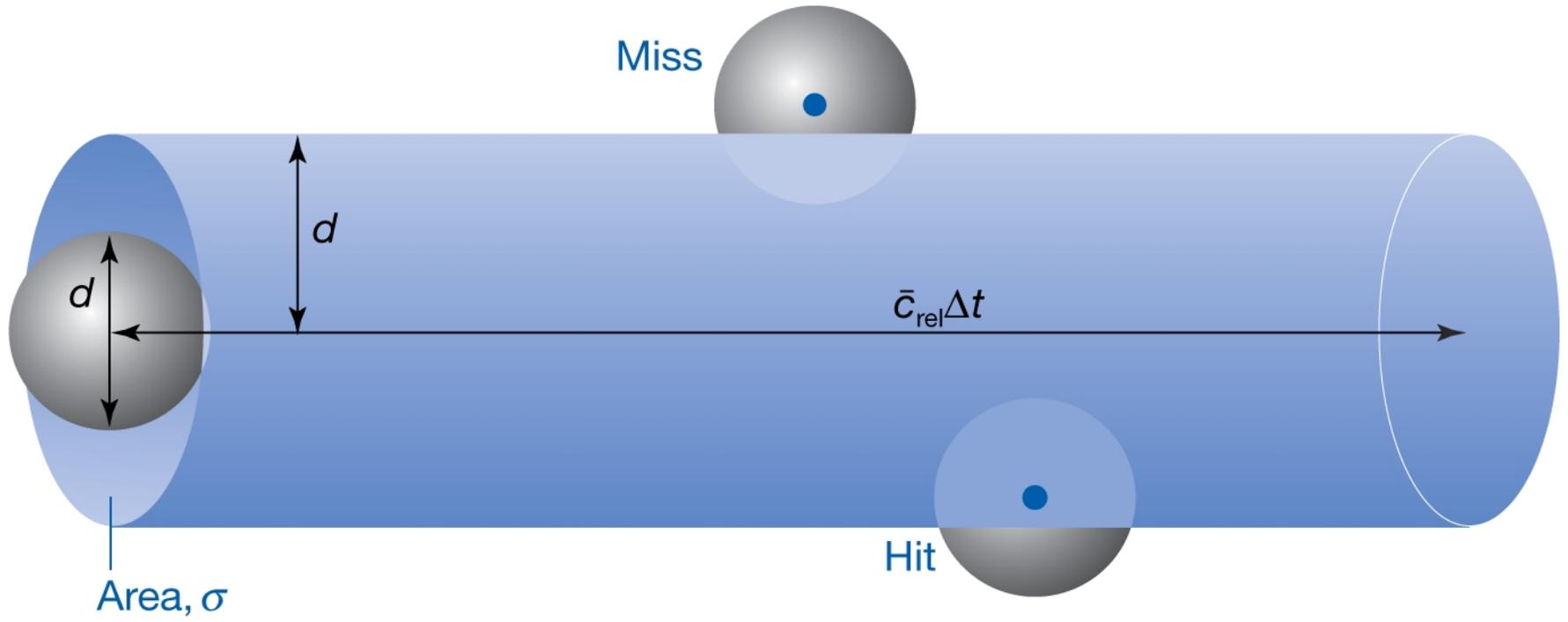
Teilchendurchmesser d
und Stoßquerschnitt σ

mittlerer relativer Teilchengeschwindigkeit $\langle v_{\text{rel}} \rangle$

reduzierter Masse $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$



Stöße



Stöße

Ein Teilchen:

$$z = \sqrt{2} \cdot \sigma \langle v \rangle \cdot \frac{p}{k T}$$

Stoßzahl

mittlere freie Weglänge

$$\lambda = \frac{\langle v \rangle}{z} = \frac{k T}{\sqrt{2} \sigma p}$$

Zahl aller Stöße

$$Z_A = \bar{\sigma} \sqrt{\frac{4k}{\pi m}} \left(\frac{N}{V} \right)^2$$

im Einkomponenten-System A

in System mit zwei Teilchen A, B
in Konzentrationen c_A und c_B

$$Z_A = \bar{\sigma} \sqrt{\frac{8k}{\pi \mu}} T N_A^2 c_A c_B$$

mit der Wand

$$Z_w = \frac{N}{V} \cdot \sqrt{\frac{k}{2\pi m}} = \frac{T}{4} \cdot \langle v \rangle \cdot \frac{N}{V} = \frac{1}{4} \cdot \langle v \rangle \cdot \frac{p}{k} = \frac{p}{4\sqrt{2\pi m}}$$

Typische Stoßquerschnitte

Stoßquerschnitte	
Molekül	σ / nm^2
He	0,21
N ₂	0,43
CO ₂	0,52
C ₆ H ₆	0,88



An der Luft bei Atmosphärendruck und $T = 300 \text{ K}$

- beträgt die mittlere freie Weglänge ca. 70 nm
- beträgt die Stoßzahl eines Teilchens ca. $5 \cdot 10^9/\text{s}$
- erfährt eine Oberfläche etwa $3 \cdot 10^{23}$ Stöße pro Sekunde und cm^2

Anwendungen

Pumpen, Katalyse

Transportprozesse



Der Fluss von Materie, Energie, Impuls

Wärmeleitfähigkeit

Viskosität

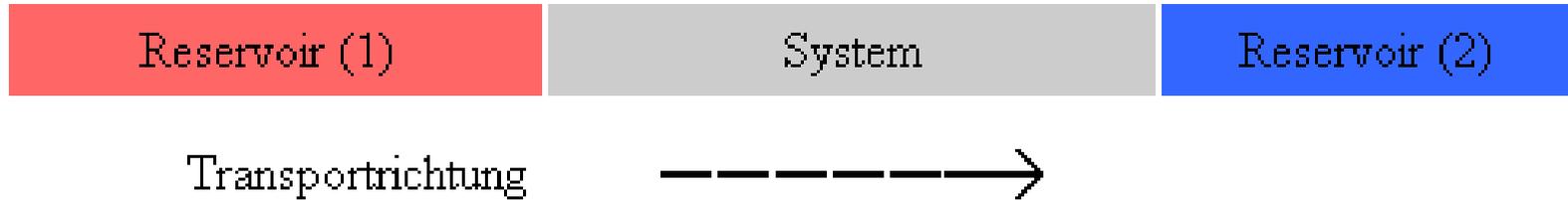
Elektrische Leitfähigkeit - das Ohmsche Gesetz

Elektrolyte - Ionentransport

Diffusion (das 1. und 2. Ficksche Gesetz)

Konvektion

Der Fluss von Materie, Energie, Impuls



Eine charakteristische Größe für den Transport eines "Transportgutes" G ist der Fluss \mathbf{J}_G . Wir verstehen darunter die Menge des Gutes G , die pro Zeiteinheit und pro Flächeneinheit transportiert wird.

$$\mathbf{J}_G = \frac{\text{Gut}}{\text{Fläche} \cdot \text{Zeit}}$$

Je nach Art des Transports sprechen wir von Teilchen-, Masse-, Energie- oder Ladungsfluss.

Teilchenfluss

Wir betrachten zunächst ein Gas bei der Temperatur T und einem Druck p , das über ein sehr kleines Loch der Fläche A ins Vakuum entweichen kann, d.h. es findet ein Fluss von N Teilchen (das ist das Transportgut G) statt. Der Fluss ist Transportgut pro Fläche und pro Zeit: $J_N = N/A\Delta t$.

Der Teilchenfluss

$$J_N = (N/V) \cdot (\Delta x / \Delta t)$$

ist unter Berücksichtigung der Geschwindigkeitsverteilung $f(v_x)$ nach Maxwell/Boltzmann (die nachfolgenden Seiten bringen eine Wdh. der Geschwindigkeitsverteilung)

$$J_N = \int_0^{\infty} (N/V) v_x f(v_x) dv_x = (N/V) \cdot \sqrt{(kT/2\pi m)} = \frac{1}{4} \cdot \langle v \rangle N/V$$

$$J_N = p / \sqrt{(2\pi m k T)}$$

Die Abhängigkeit von Fluss und Molekülmasse ermöglicht die Trennung von Isotopen oder die Dampfdruckbestimmung nach Knudsen.

Diffusion

[Zeitrafferaufnahme von Diffusion](#) von gefärbtem Wasser auf Gelatine

Quelle: <http://en.wikipedia.org/wiki/Diffusion>, abgerufen 16.7.2014

Diffusion

Der Materiefluss J_{Materie} ist proportional zum Gradienten der Konzentration

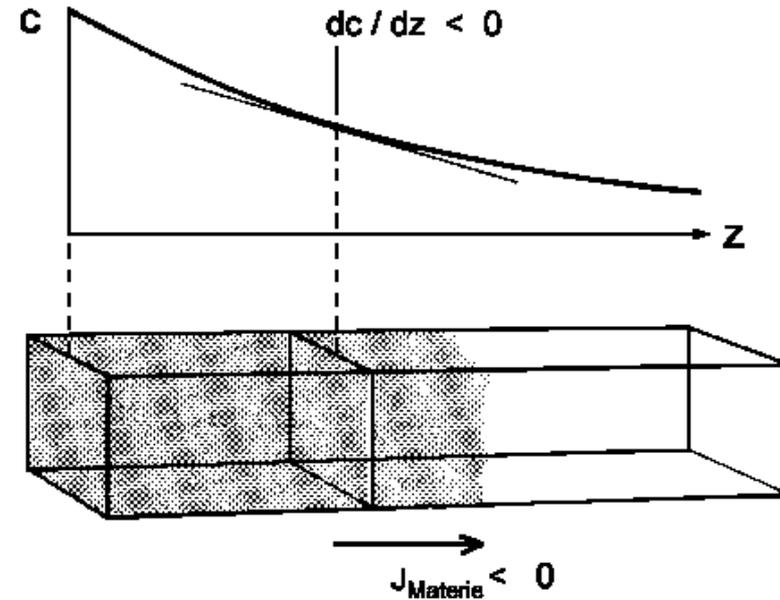
$$J_{\text{Materie}} \sim dc/dz$$

Um positive Flüsse zu erhalten, wird $-D$ als Proportionalitätskonstante gewählt. Wir erhalten das 1. Ficksche Gesetz:

$$J_{\text{Materie}} = -D \frac{dc}{dz}$$

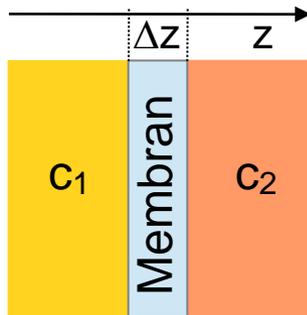
D ist der Diffusionskoeffizient. Ursache der Diffusion ist die Brownsche Bewegung.

Modellrechnungen auf Basis der kinetischen Gastheorie liefern D , wenn λ die mittlere freie Weglänge bezeichnet:



$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\sigma p}$ $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$	einfache Rechnung	komplexere Rechnung	Dimension
D	$\frac{1}{2} \langle v \rangle \lambda$	$\frac{3\pi}{16} \langle v \rangle \lambda$	m^2s^{-1}

Permeation: Diffusion durch Membranen (passiver Transport)



$$J = -D \frac{dc}{dz} \approx -D \frac{c_2 - c_1}{\Delta z} = -\frac{D}{\Delta z} (c_2 - c_1) = -P (c_2 - c_1)$$

mit dem Permeabilitätskoeffizienten $P = \frac{D}{\Delta z}$

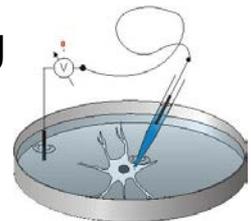
Diffusionskoeffizient D : **Eigenschaft des diffundierenden Teilchens** in der Membran
 Permeationskoeffizient P : **Eigenschaft der Membran** für ein diffundierendes Teilchen

Permeation wird begünstigt durch

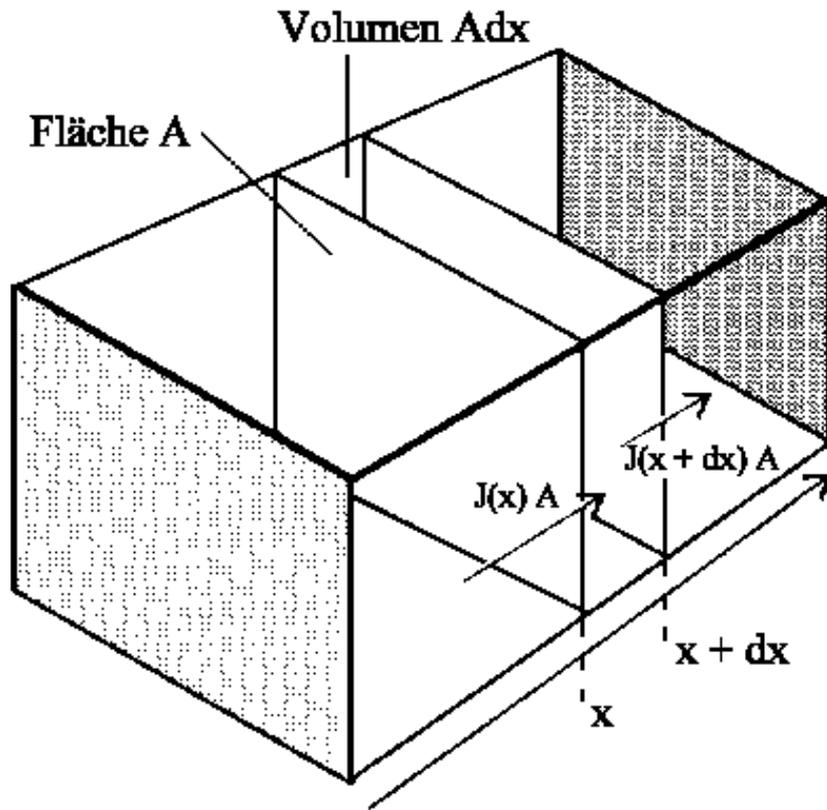
- großen Diffusionskoeffizienten D
- großen Konzentrationsunterschied Δc
- dünne Membran (kleines Δz)

Permeabilitätskoeffizienten $P = \frac{D}{\Delta z}$ bekannt aus Goldman-Gleichung

$$\Delta E = \frac{RT}{F} \ln \frac{P_{K^+} C_{K^+}^{\text{außen}} + P_{Na^+} C_{Na^+}^{\text{außen}} + P_{Cl^-} C_{Cl^-}^{\text{innen}}}{P_{K^+} C_{K^+}^{\text{innen}} + P_{Na^+} C_{Na^+}^{\text{innen}} + P_{Cl^-} C_{Cl^-}^{\text{außen}}}$$



Diffusion – Das 2. Ficksche Gesetz



Zeitliche Änderung der Konzentration $\partial c / \partial t$
(im Teilvolumen $A dx$):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{N - N'}{V dt} = \frac{N - N'}{A dx dt}$$

Zustrom pro Zeit dt : $N / dt = A \cdot J(x)$

Abfluss pro Zeit dt : $N' / dt = A \cdot J(x + dx)$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{J(x) - J(x + dx)}{dx} = - \frac{\partial J}{\partial x}$$

zusammen mit 1. Ficksches Gesetz: $J = - D \frac{\partial c}{\partial x}$

folgt das

2. Ficksche Gesetz

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



$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

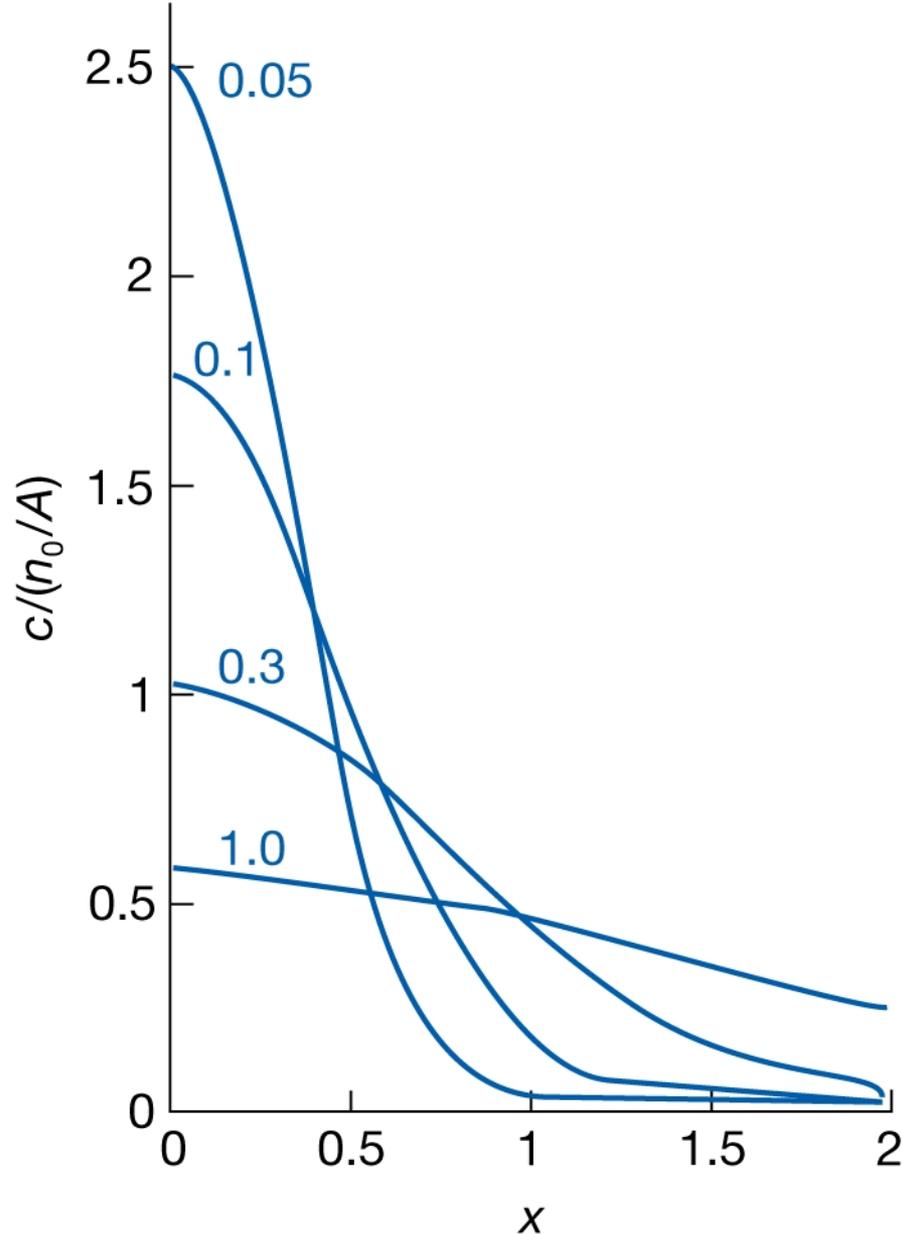
Adolf Eugen Fick (deutscher Physiologe)

* 3. September 1829 in Kassel

† 21. August 1901 in Blankenberge, Flandern



Diffusion – Das 2. Ficksche Gesetz



Die Lösungen der Diffusionsgleichung hängen von den Randbedingungen ab. Links ist eine Lösung gezeigt für eine sehr dünne Schicht dx von Teilchen zur Zeit $t=0$:

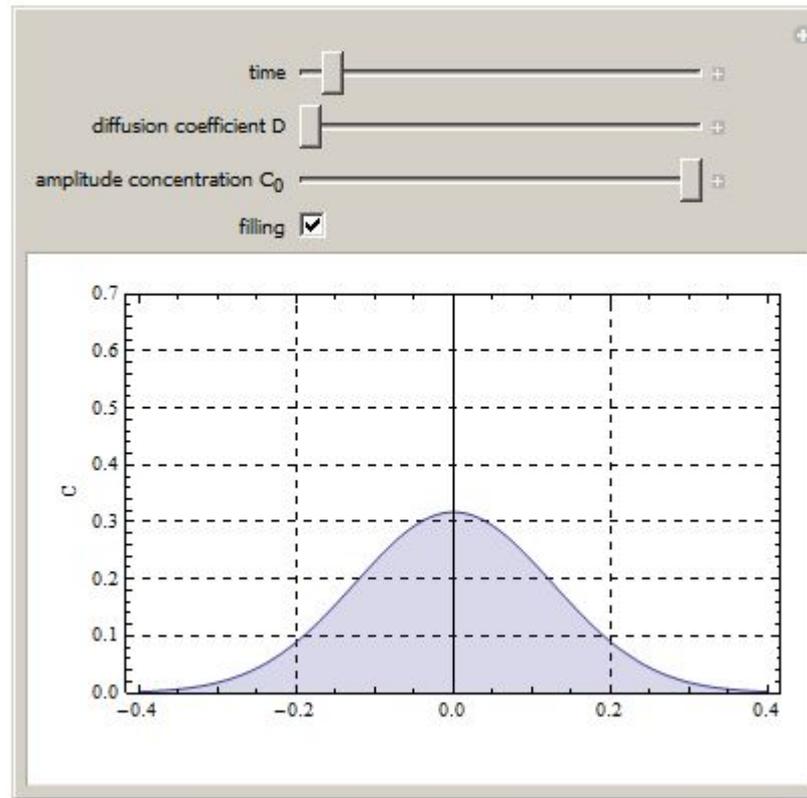
$$c(x,t) = \alpha t^{-1/2} e^{-x^2/4Dt}$$

Konstante α entspricht Stärke der Quelle. α ergibt sich über Teilchenerhaltung (s. Skript) zu

$$c(x,t) = N_0 / 2A\sqrt{(\pi Dt)} \cdot e^{-x^2/4Dt}$$

Diffusionsgleichung - das 2. Ficksche Gesetz

[Diffusion in one dimension](#) (Wolfram Demonstration)



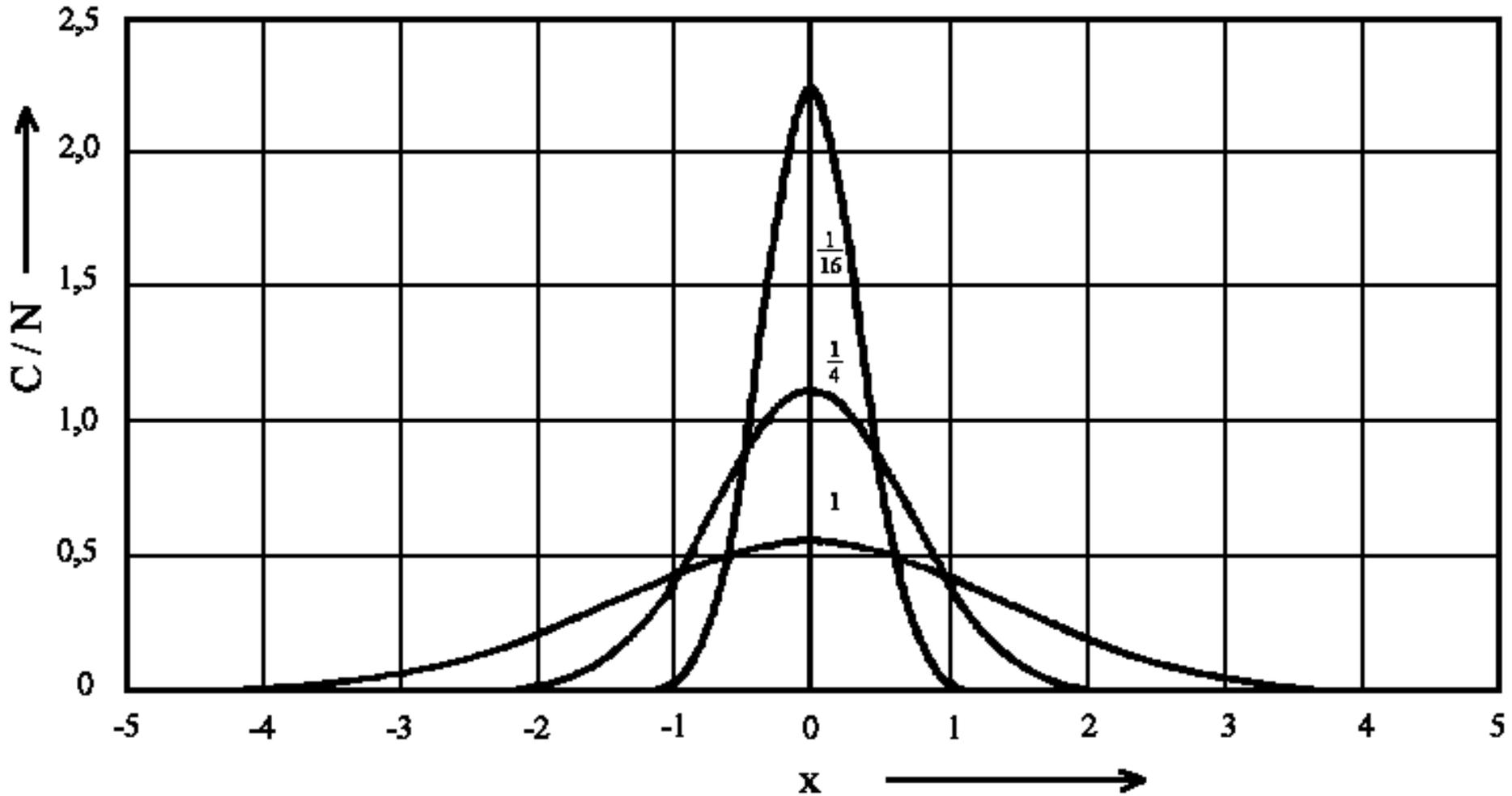
Lösungen der Diffusionsgleichung für

eine sehr dünne Schicht dx

$$c(x,t) = N_0 / 2A(\pi Dt)^{1/2} \cdot e^{-x^2/4Dt}$$

alle in einem Punkt / radiale Ausbreitung

$$c(r,t) = N_0 / 8(\pi Dt)^{3/2} \cdot e^{-r^2/4Dt}$$



Betrachtung auf molekularer Ebene

$P(x)dx$ sei die Wahrscheinlichkeit für das Erreichen des Ortes $x+dx$ durch diffundierende Teilchen

$$P(x)dx = \frac{c(x)A dx}{N_0} = \frac{1}{(4\pi Dt)^{1/2}} \cdot \exp(-x^2/4Dt) dx$$

$\langle x^2 \rangle$ bezeichnet das mittlere Abstandsquadrat von Teilchen nach der Zeit t .

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 P(x) dx$$

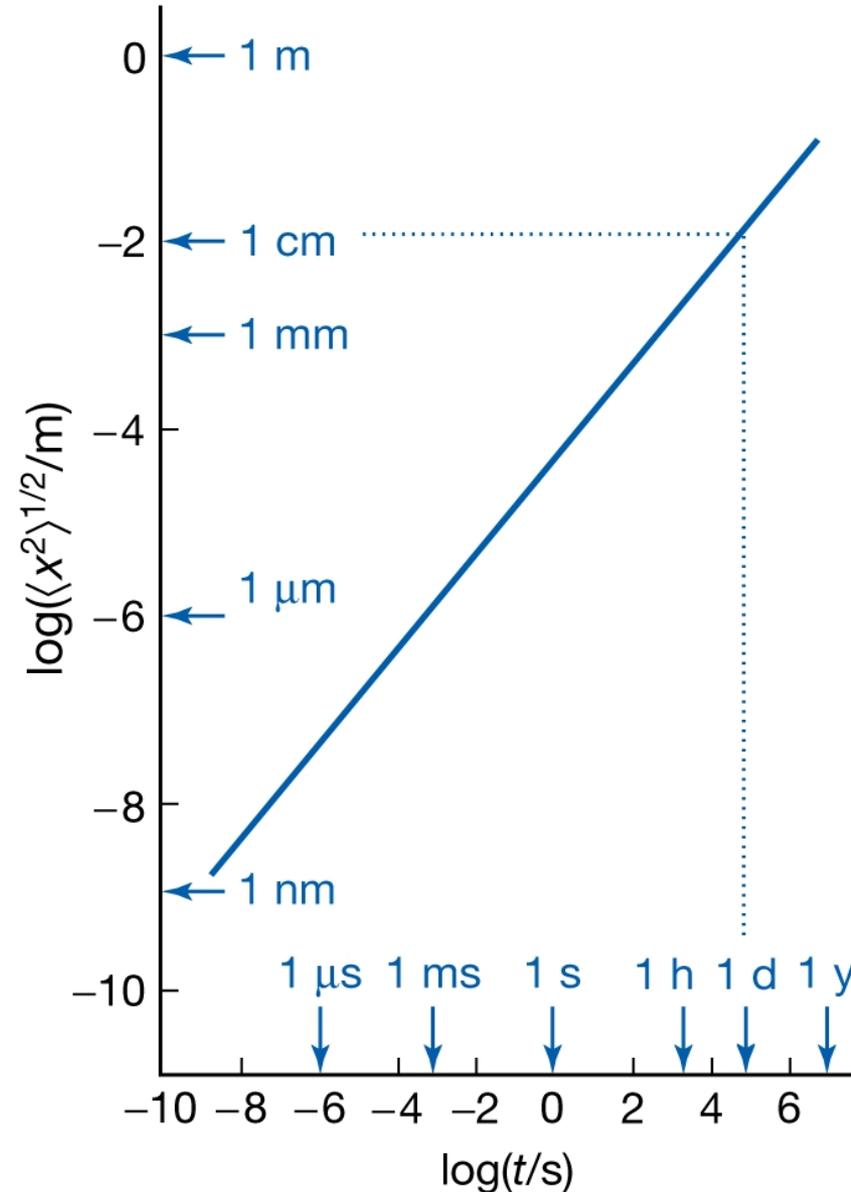
Lösen des Integrals: $\langle x^2 \rangle = 2Dt$

3D Punktquelle, $r^2=x^2+y^2+z^2$: $\langle r^2 \rangle = 6Dt$

Beispiel für Diffusionskoeffizient

Helium in Turmalin: $D = 10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$

Simulation Diffusion



Diffusion à la Einstein

Wir nehmen an, dass unser Teilchen in einer „Zustandslebensdauer“ τ einen Sprung der Länge s ausführen kann. Es legt daher in der Zeit t eine Entfernung $t \cdot s/\tau$ zurück. Eine statistische Analyse liefert für die Wahrscheinlichkeit, dieses Teilchen nach der Zeit t in einer Entfernung x vom ursprünglichen Ort anzutreffen:

$$P = \sqrt{\frac{\tau}{2\pi t s^2}} \cdot e^{-x^2 \tau / 2 t s^2}$$

Diese sogenannte Einstein-Smoluchowski-Gleichung verbindet den Diffusionskoeffizienten D mit Schrittweite s und Zustandslebensdauer τ :

$$D = s^2 / 2\tau$$

Wir können

s/τ als mittlere Geschwindigkeit $\langle v \rangle$ interpretieren und
 s als mittlere freie Weglänge

So wird aus der Einstein-Smoluchowski-Gleichung der Ausdruck,

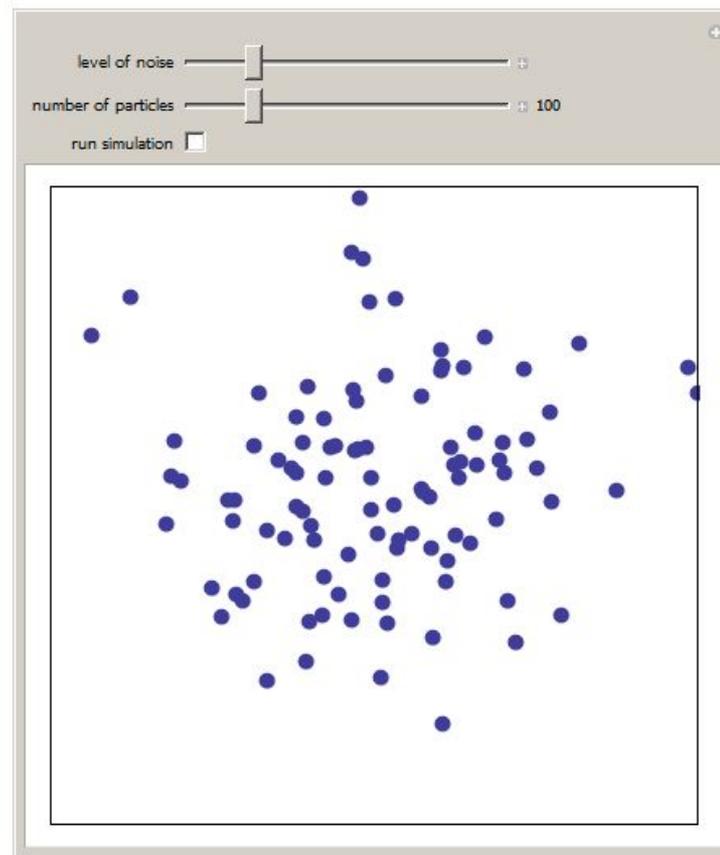
$$D = \langle v \rangle s / 2 \equiv \frac{1}{2} \langle v \rangle \lambda$$

der aus der Diffusionsgleichung hervorging.

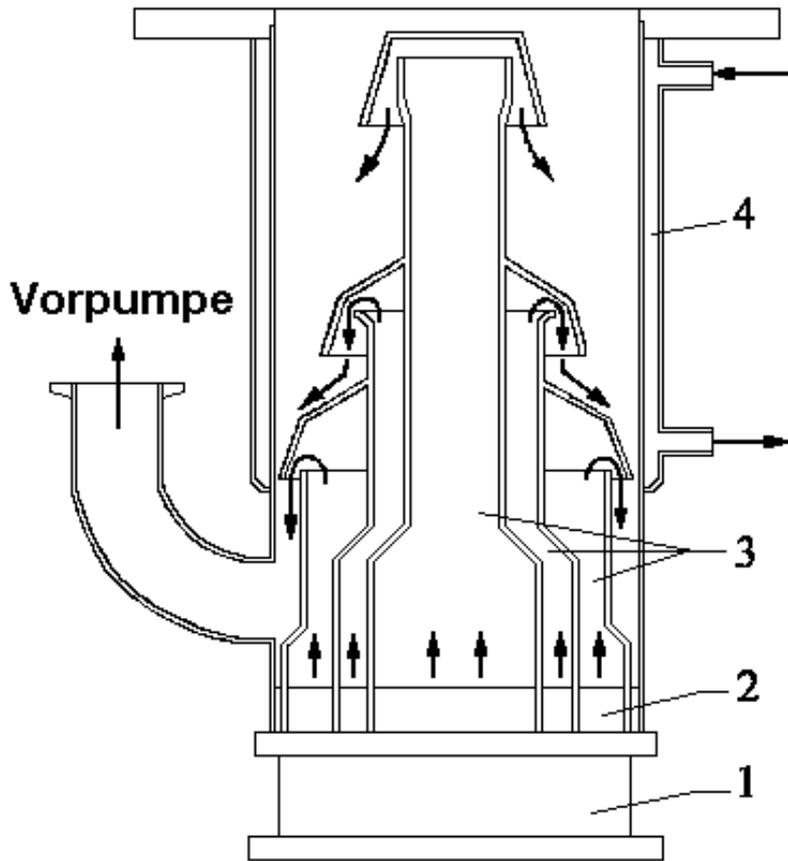
Die Diffusion in idealen Gasen ist also nur eine ungeordnete Bewegung mit der mittleren freien Weglänge als mittlerer Schrittweite.

Diffusion mikroskopisch: "Random Walk"

[Random Walk and Diffusion of Many Independent Particles](#) (Wolfram Demonstration)



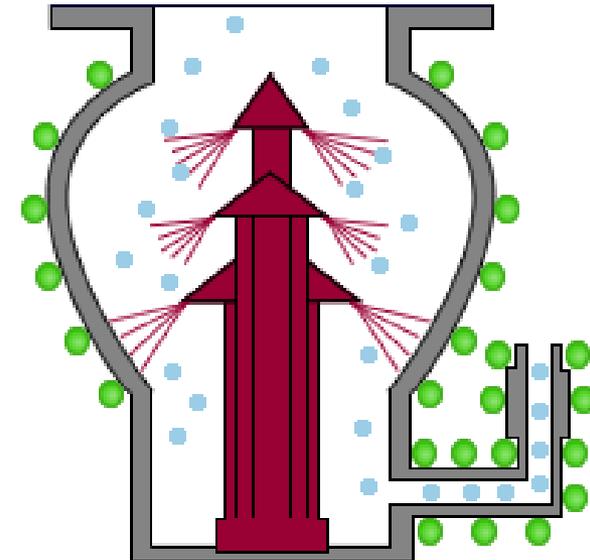
Vakuumpumpe



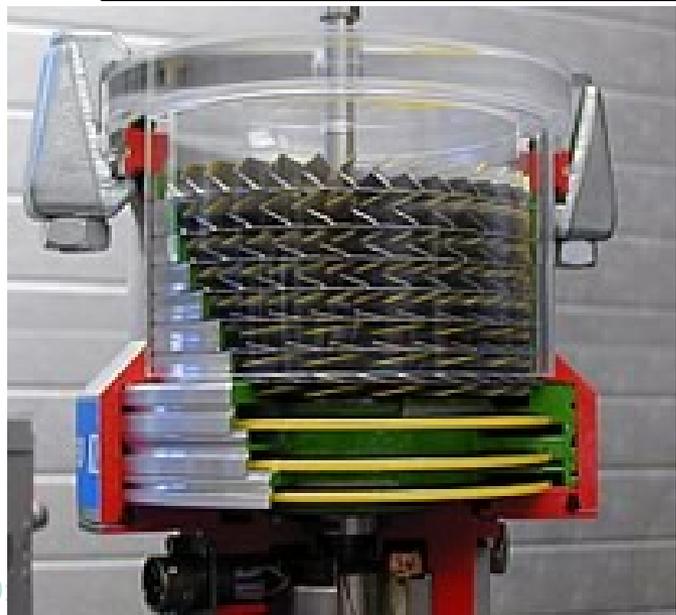
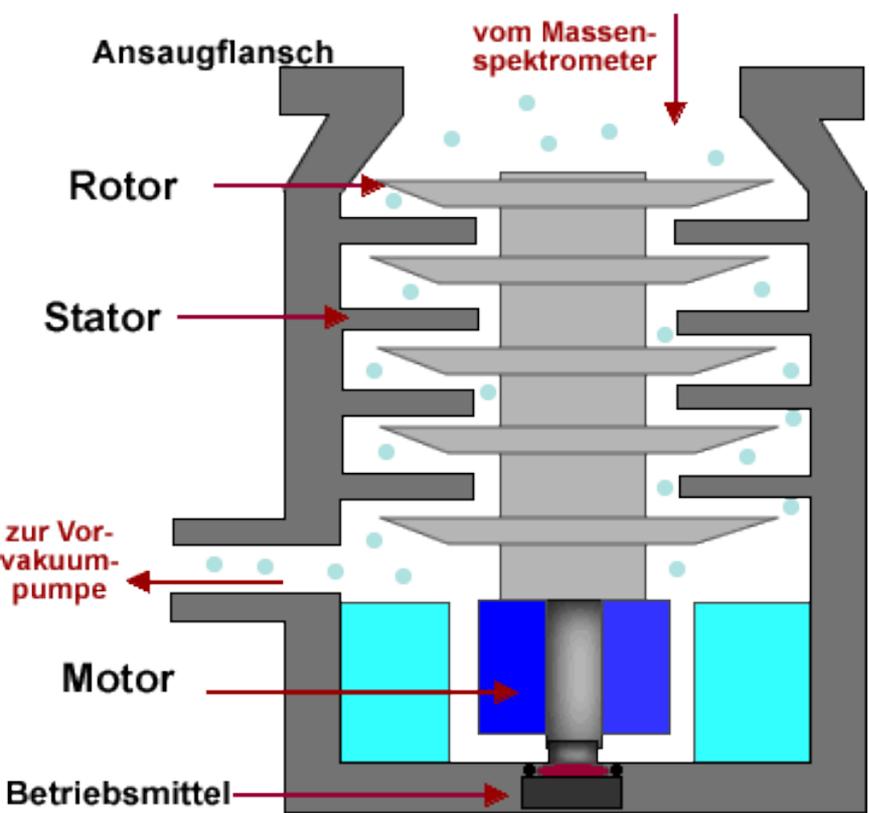
Diffusionspumpe

Der Dampf einer siedenden Flüssigkeit strömt nach oben und wird durch Kappen geeigneter Form umgelenkt. Hier diffundiert Gas aus der zu evakuierenden Apparatur in den Dampf hinein und wird mit nach unten geführt.

- 1 Heizkörper
- 2 Siedegefäß
- 3 Steigrohre
- 4 Kühlmantel



Turbomolekularpumpe



Wärmeleitfähigkeit

Der Wärme- oder Energiefluss ist abhängig vom Temperaturgradienten und dem Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten κ

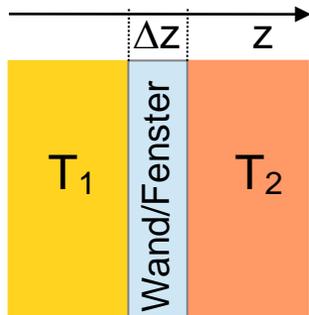
$$\mathbf{J}_{\text{Energie}} = -\kappa \frac{dT}{dz}$$

Theoretische Ermittlung von κ führt auf

einfacher Ansatz	komplexere Rechnung	Dimension
$\frac{1}{3} C_{V,m} \lambda \langle v \rangle \frac{n}{V} =$ $\frac{2}{3} C_{V,m} \sqrt{(kT/\pi m)} / (N_A \pi d^2)$	$(25\pi/64) C_{V,m} \lambda \langle v \rangle \frac{n}{V} =$ $(25\pi/32) C_{V,m} \cdot \sqrt{(kT/\pi m)} / (N_A \pi d^2)$	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \text{m}^{-1} \text{s}^{-1}$

κ ist druckunabhängig. Wenn die Abmessungen des Systems im Experiment kleiner als die mittlere freie Weglänge ausfallen, wird κ proportional zur Zahl der Energieträger, also $\kappa \sim n \sim p$. Dies ermöglicht die Messung von Drücken mit Wärmeleitfähigkeitsmanometern (0,1 Pa < p < 1000 Pa).

Wärmeleitung



Wärme-(Energie-)strom J_Q in einem Medium:

$$J_Q = -\lambda_Q \frac{dT}{dz}$$

völlig analog zum Teilchenstrom nach dem 1. Fickschen Gesetz

J_Q : in der Zeit dt durch Querschnitt A strömende Energie (Einheit: $\frac{J}{m^2 s} = \frac{W}{m^2}$)

λ_Q : Wärmeleitfähigkeitskoeffizient des Materials (Einheit: $\frac{J}{K m s} = \frac{W}{K m}$)

Temperaturgradient (Einheit: $\frac{K}{m}$)

Analog zur Permeation durch eine Membran wird der Wärmedurchgang durch ein Bauteil (Wand, Fenster) mit dem Wärmedurchgangskoeffizienten ("U-Wert") beschrieben:

$$J_Q = -U(T_2 - T_1)$$

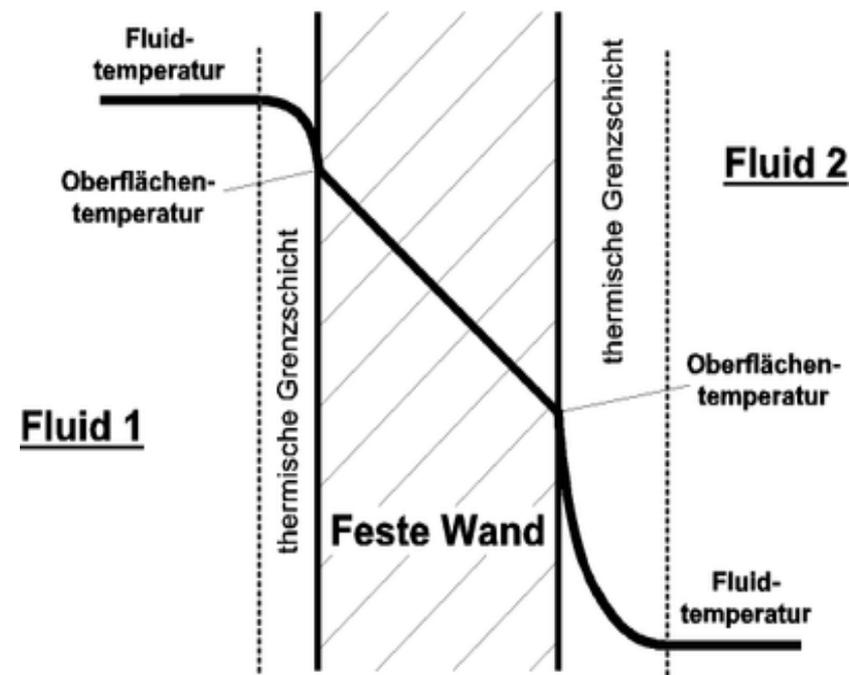
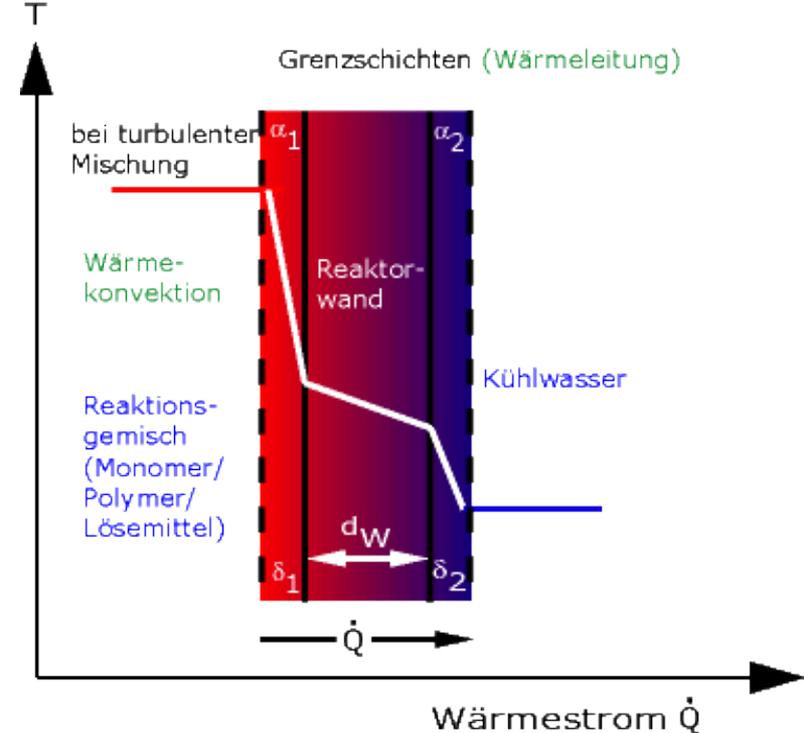
mit

$$U = \frac{\lambda_Q}{\Delta z}$$

Der Wärmeleitfähigkeitskoeffizient λ_Q entspricht dabei dem Diffusionskoeffizienten D , der Permeabilitätskoeffizient P entspricht dem Wärmedurchgangskoeffizienten U .

Anwendung Reaktor Fenster

Der **Wärmedurchgangskoeffizient U** (auch **Wärmedämmwert, U-Wert**, früher **k-Wert**) ist ein Maß für den Wärmestromdurchgang durch eine ein- oder mehrlagige Materialschicht, wenn auf beiden Seiten verschiedene Temperaturen anliegen. Er gibt die Energiemenge (in Joule=Wattsekunden) an, die in einer Sekunde durch eine Fläche von 1 m^2 fließt, wenn sich die beidseitig anliegenden Lufttemperaturen um 1 K unterscheiden.



Isolierglas

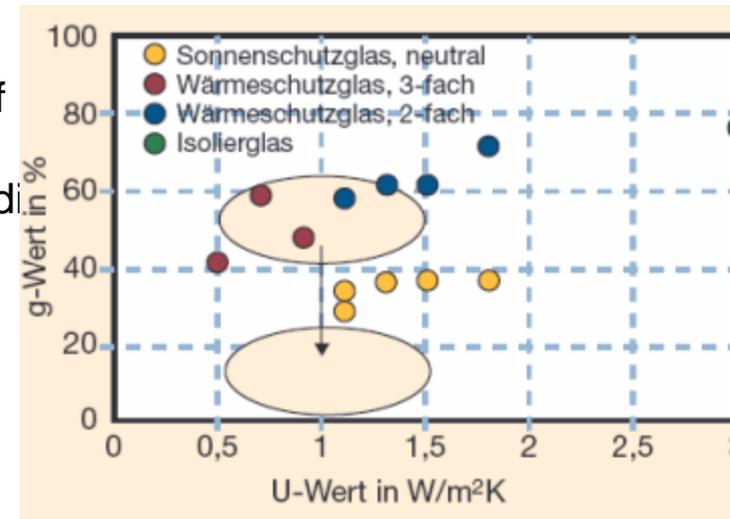
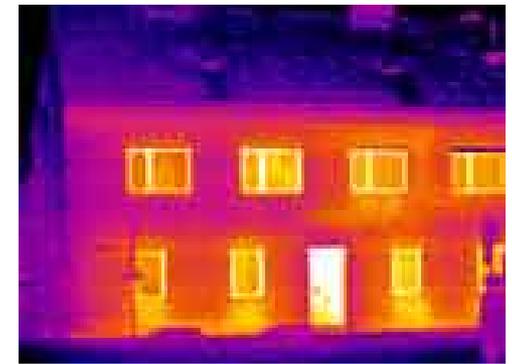
Der Wärmeschutz bei Isolierglas wird hauptsächlich durch eine Vergrößerung des Scheibenzwischenraumes bzw. der Beschichtung des Glases erreicht. Der Wärmedurchfluss durch Isolierglas erfolgt auf drei Arten:

Wärmestrahlung zwischen den Scheiben

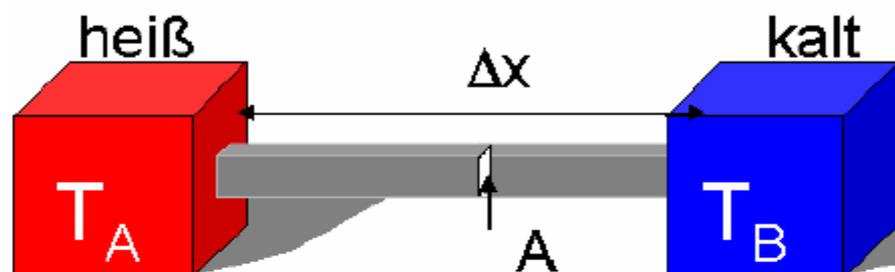
Wärmeleitung des Gases im Scheibenzwischenraum

Konvektion der Luft oder des Gases

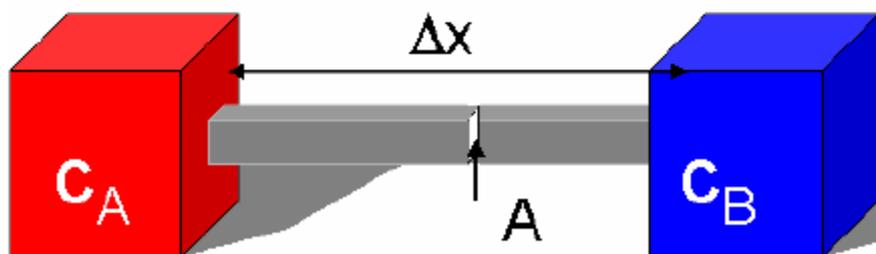
Bei Normalisolierglas entfallen ca. 2/3 des Wärmeflusses auf die Wärmestrahlung und 1/3 auf die Wärmeleitung und Konvektion. Bei beschichteten Wärmefunktionsgläsern wird die Wärmestrahlung fast vollständig unterdrückt. Im sichtbaren Strahlungsbereich (Sonnenstrahlen) sind die Wärmefunktionsschichten sehr transparent, während sie im langwelligen Strahlungsbereich (Wärmestrahlung) hoch reflektierend sind. Dadurch kann die Sonnenenergie relativ ungehindert in den Innenraum gelangen, wo die raumbegrenzenden Flächen diese Energie aufnehmen und sie als Wärmestrahlen wieder abgeben. Die Wärmefunktionsschicht, eine hauchdünne Edelmetallbeschichtung, verhindert dann den Austritt der langwelligen Wärmestrahlen.



Vergleich: Wärmestrom und Diffusionsstrom



Wärmestrom =
Energietransport durch
Temperaturgradient,
der Temperatur-
unterschiede ausgleicht



Diffusionsstrom =
Teilchentransport durch
Konzentrationsgradient,
der Konzentrations-
unterschiede ausgleicht.

Transportprozesse



Der Fluss von Materie, Energie, Impuls

Wärmeleitfähigkeit

Viskosität

Elektrische Leitfähigkeit - das Ohmsche Gesetz

Elektrolyte - Ionentransport

Diffusion (das 1. und 2. Ficksche Gesetz)

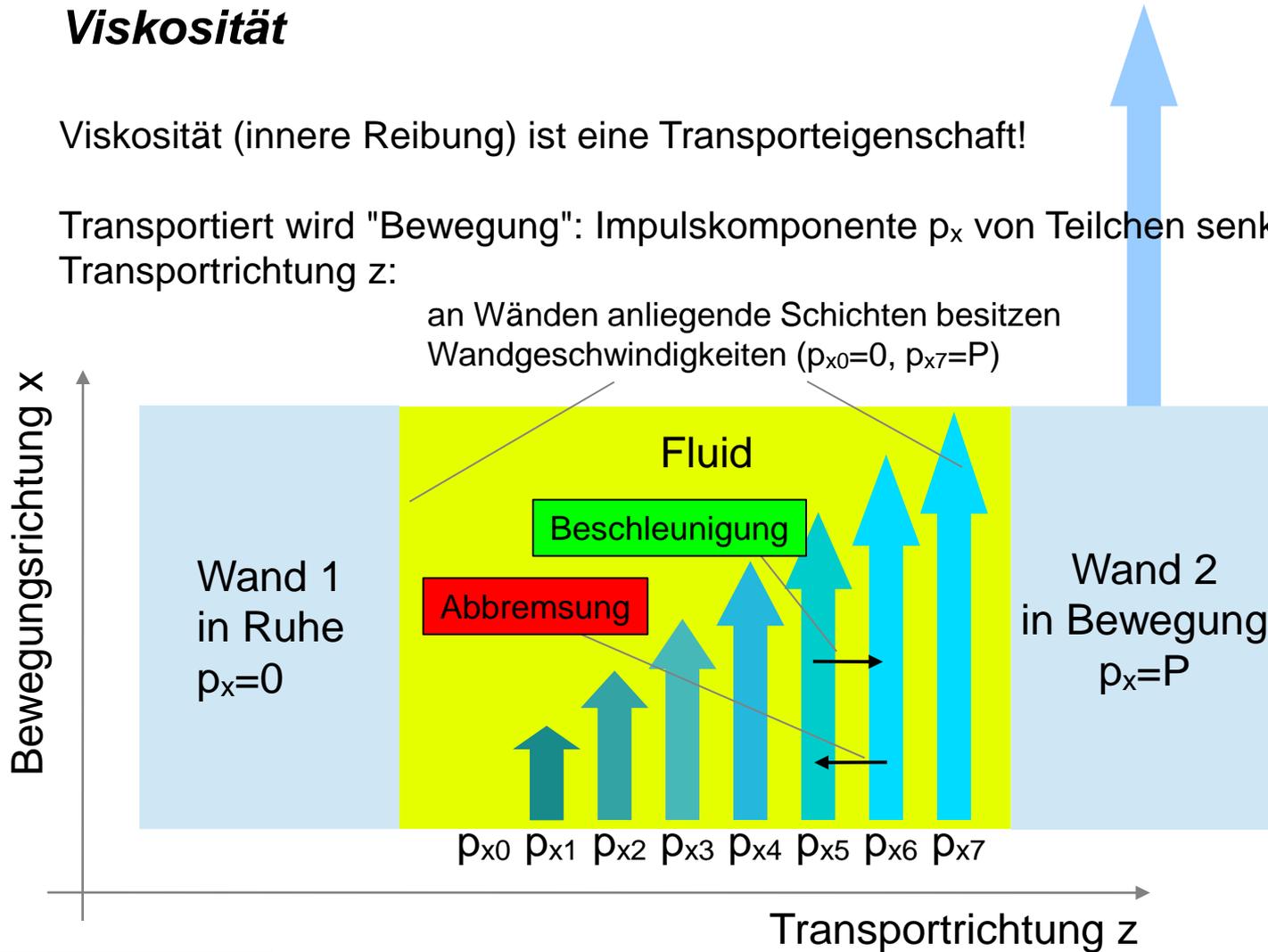
Konvektion

Viskosität

Viskosität (innere Reibung) ist eine Transporteigenschaft!

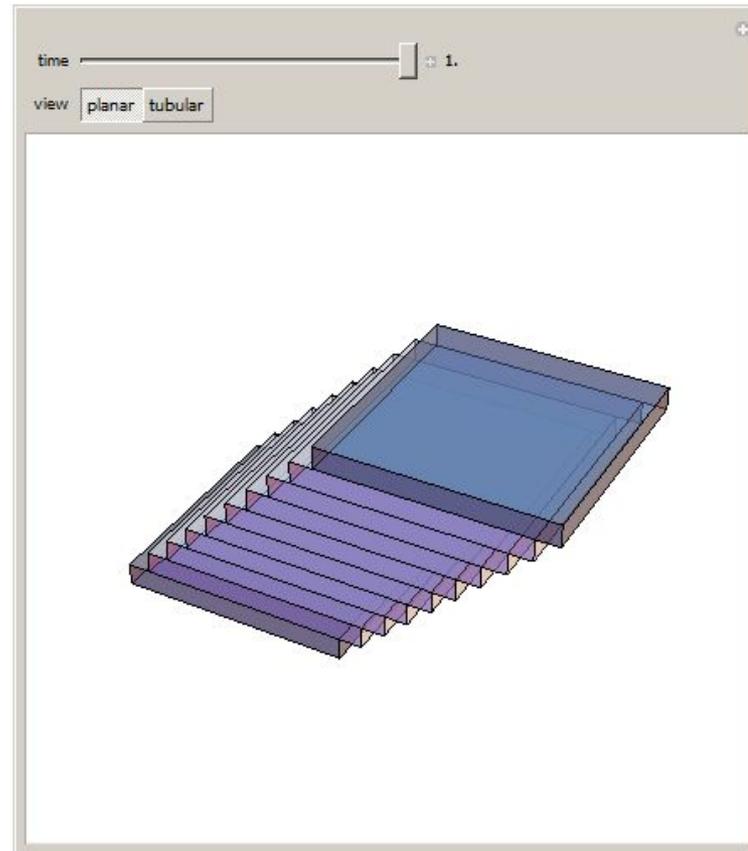
Transportiert wird "Bewegung": Impulskomponente p_x von Teilchen senkrecht zur Transportrichtung z :

an Wänden anliegende Schichten besitzen Wandgeschwindigkeiten ($p_{x0}=0, p_{x7}=P$)



Viskosität

Laminar Flow (Wolfram Demonstration)



Viskosität

Kraft F_η zur Bewegung der beiden Platten gegeneinander ist proportional zu

- dem Geschwindigkeitsgradienten $\frac{dv_x}{dz}$
- der Plattenfläche A
- der Viskosität der Flüssigkeit η

$$F_\eta = \eta A \frac{dv_x}{dz}$$

bzw. für den Impulsfluss gilt mit $J_{p_x} = \frac{dp_x}{A dt} = \frac{F_\eta}{A}$

$$J_{p_x} = - \eta \frac{dv_x}{dz}$$

Der Impulsfluss J_p wird auch als **Schubspannung** und der Geschwindigkeitsgradient dv_x/dz als **Schergeschwindigkeit** bezeichnet

Die Proportionalitätskonstante entspricht dem Viskositätskoeffizienten η

$$J_{\text{Impuls}} = -\eta \frac{dv_x}{dz}$$

	einfache Rechnung	komplexere Rechnung	Dimension
η	$\frac{1}{3} m \langle v \rangle \lambda \cdot \left(\frac{N}{V}\right) = \frac{2}{3} \left(\frac{kT}{\pi m}\right)^{1/2} \left(\frac{m}{\pi d^2}\right)$	$\frac{5\pi}{16} \left(\frac{5\pi^3}{16}\right) \left(\frac{kT}{\pi m}\right)^{1/2} \left(\frac{m}{\pi d^2}\right) =$	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Weil $\left(\frac{N}{V}\right) \sim p$ ist, aber andererseits $\lambda \sim 1/p$ ist die Viskosität (wie die Wärmeleitfähigkeit) druckunabhängig (für Gefäße mit Abmessungen größer als die mittlere freie Weglänge λ).

Der Quotient von Wärmeleitfähigkeit und Viskosität (Molmasse M) lautet:

$$\frac{\kappa}{\eta} = \frac{5}{2} C_{v,m} / M$$

Temperaturabhängigkeit der Viskosität

ist bei Gasen durch $\langle v \rangle \sim \sqrt{T}$ vorgegeben, steigt η mit steigender Temperatur bei Flüssigkeiten dagegen fällt η mit steigender Temperatur

Viskositätskoeffizient η : $J_{p_x} = - \eta \frac{dv_x}{dz}$

Der Viskositätskoeffizient η beschreibt die **Zähigkeit** des Fluids (Gas oder Flüssigkeit)

Je zäher die Flüssigkeit, **desto größer** der Viskositätskoeffizient.

Der Kehrwert der Viskosität η^{-1} (die "Dünflüssigkeit") wird auch als **Fluidität** bezeichnet.

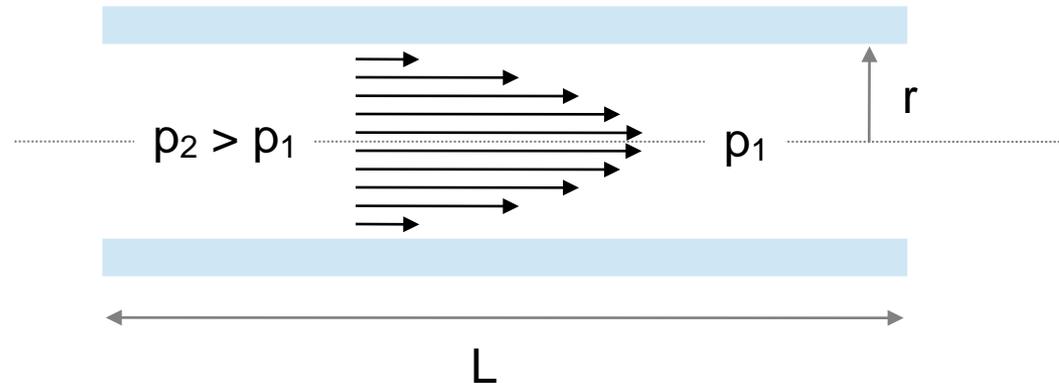
SI-Einheit des Viskositätskoeffizienten ist $1 \frac{\text{kg}}{\text{ms}} = 1 \text{ Pas}$

Weitere gebräuchliche **Einheiten** $1 \text{ P (Poise)} = 0.1 \frac{\text{kg}}{\text{ms}}$ sowie $1 \text{ cP} = 0.01 \text{ P} = 1 \text{ mPas}$

T = 20°C	/ mPas	Wasser	/ mPas	Gase (20°C)	/ mPas
Methanol	0.553	0°C	1.789	H ₂	8.8 · 10 ⁻³
Ethanol	1.06	20°C	1.005	He	19.6 · 10 ⁻³
Glycerin	14.99	40°C	0.653	Luft	18.2 · 10 ⁻³

Hagen-Poiseuillesches Gesetz - laminare Strömung im Rohr

Bei der laminaren Strömung durch ein Rohr beobachtet man ein **parabolisches Strömungsprofil**



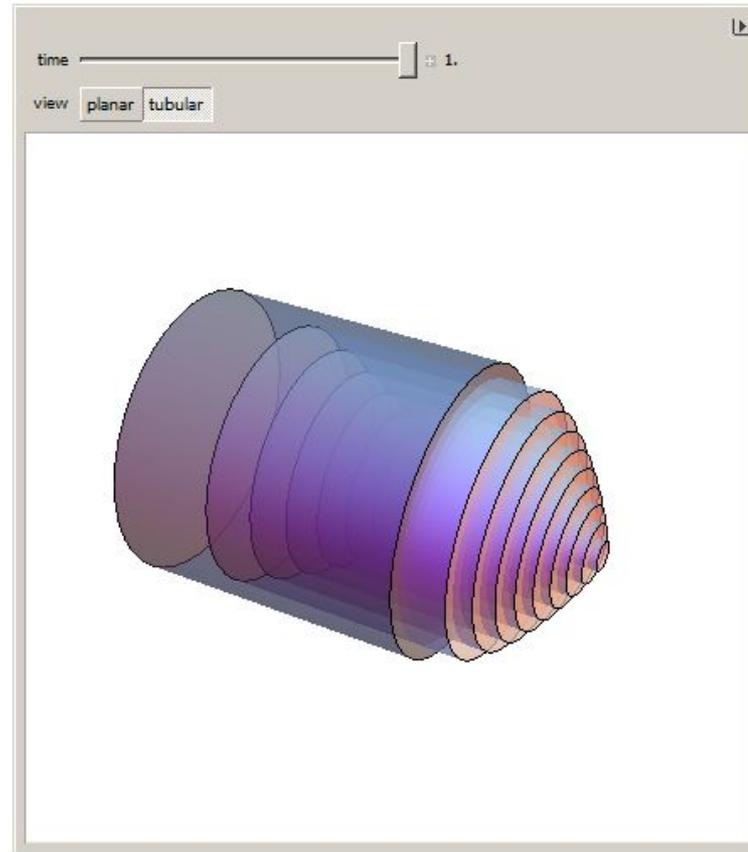
Der Volumenstrom $\Delta V/\Delta t$ hängt ab von der Druckdifferenz $\Delta p = p_2 - p_1$, dem Radius r des Rohrs, der Länge L des Rohrs und der Viskosität η der strömenden Flüssigkeit.

$$\frac{\Delta V}{\Delta t} = \frac{\pi}{8} \frac{\Delta p r^4}{\eta L}$$

$\Delta V/\Delta t \sim r^4$: Außergewöhnlich stark ausgeprägte Radius-Abhängigkeit!
 Radius-Verdopplung \longrightarrow Versechzehnfachung des Volumenstroms

Viskosität

Laminar Flow (Wolfram Demonstration)



dynamische (η) vs. kinematische (ν) Viskosität

In einem **Kapillarviskosimeter** wird der Volumenstrom $\Delta V/\Delta t$ bei bekannter Kapillarengeometrie (L, r) gemessen:

$$\frac{\Delta V}{\Delta t} = \frac{\pi \Delta p r^4}{8 \eta L}$$

Druckabfall Δp über die Länge L der Kapillare ist gegeben durch Höhe der Flüssigkeitssäule h , Erdbeschleunigung g und Flüssigkeitsdichte ρ : $\Delta p = \rho g h$

so dass

$$\eta = \frac{\pi \rho g h r^4}{8 \frac{\Delta V}{\Delta t} L}$$

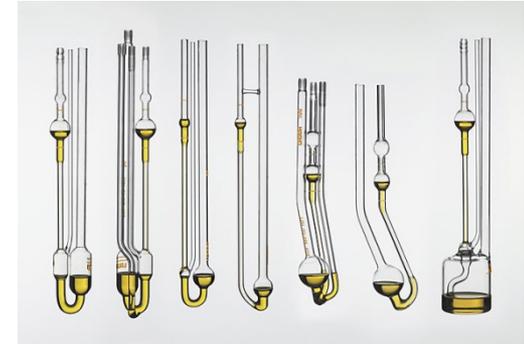
(dynamische Viskosität η [Pas/P(oise)/ $\frac{\text{kg}}{\text{ms}}$])

Kinematische Viskosität ν ist auf die Dichte ρ bezogene dynamische Viskosität η

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} = \frac{\pi g h r^4}{8 \frac{\Delta V}{\Delta t} L}$$

(kinematische Viskosität ν [$\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ /St(okes)])

Vorteil: enthält nur Geräteparameter und Messgrößen, keine Eigenschaften des zu messenden Stoffes



verschiedene Kapillarviskosimeter

Motoröl - Klassifikationen und Spezifikationen

Motoröle sollen in erster Linie eine möglichst gute Schmierfähigkeit besitzen und zwar unter allen im Motor vorkommenden Bedingungen. Zusätzlich müssen aber Anforderungen an Qualitätseigenschaften, wie z. B. Reibungsminderung, Reinigungswirkung, Ölschlammverhütung, Säureneutralisation und Verträglichkeit mit Dichtungswerkstoffen erfüllt werden. Entsprechend dieser Eigenschaften werden Motoröle in verschiedene Klassifikationen und Spezifikationen eingeteilt. Diese werden nachfolgend näher erläutert

Viskositäts-Klassifikation

Die „Viskosität“ ist das Maß für die innere Reibung einer Flüssigkeit. Die Kennzeichnung erfolgt international durch die Einstufung in genormte SAE-Klassen (Society of Automotive Engineers). Dieses System definiert Bezugstemperaturen, Viskositätsgrenzen und Klassenzuordnungen, bezogen auf bestimmte Prüfverfahren. Bei den heute üblichen Mehrbereichsölen werden zwei Zahlen angegeben, wie z.B. SAE 10W-40. Die Zahl vor dem „W“ beschreibt die Fließeigenschaften des Öls bei Kälte. Je kleiner die Ziffer ist, desto besser kann das Motoröl bei Kälte fließen und entsprechend schneller die wichtigen Schmierstellen im Motor erreichen. Die Zahl nach „W“ beschreibt die Viskosität bei 100° C.

SAE-Viskositätsklassen für Motorenöle (SAE J 300)

SAE Viskositätsklasse ¹⁾	Viskosität ²⁾ mPas bei Temperatur °C max.	Tieftemperatur-Pump-Viskosität ³⁾ cP max. ohne Scherschpannung	Kinematische Viskosität ⁴⁾ in mm ² /s min. bei 100°C	Kinematische Viskosität ⁴⁾ in mm ² /s max. bei 100°	HTHSViskosität ⁵⁾ mPas (cP) bei 150°C min.
0W	6200 bei -35 °C	60 000 bei -40 °C	3,8	-	-
5W	6600 bei -30 °C	60 000 bei -35 °C	3,8	-	-
10W	7000 bei -25 °C	60 000 bei -30 °C	4,1	-	-
15W	7000 bei -20 °C	60 000 bei -25 °C	5,6	-	-
20W	9500 bei -15 °C	60 000 bei -20 °C	5,6	-	-
25W	13000 bei -10 °C	60 000 bei -15 °C	9,3	-	-
20	-	-	5,6	< 9,3	2,6
30	-	-	9,3	< 12,5	2,9
40	-	-	12,5	< 16,3	2,9 ⁶⁾
40	-	-	12,5	< 16,3	3,7 ⁷⁾
50	-	-	16,3	< 21,9	3,7
60	-	-	21,9	< 26,1	3,7

Anmerkungen zur Tabelle:

1 cP= 1 mPas; 1 cSt= 1 mm²s⁻¹

1) Anforderung gemäß ASTM D 5293

2) Cold Cranking Simulator: ASTM D 5293 o. DIN 51 377

3) Mini Rotary Viskosimeter: ASTM D 4684

4) ASTM D 445 oder DIN 51 562

5) ASTM D 4683 oder CEC L-36-A-90 (ASTM D 4741)

6) Für 0W-40, 5W-40 und 10W-40 Öle

7) Für 15W-40, 20W-40, 25W-40 und 40 Öle

Fließverhalten von Blut

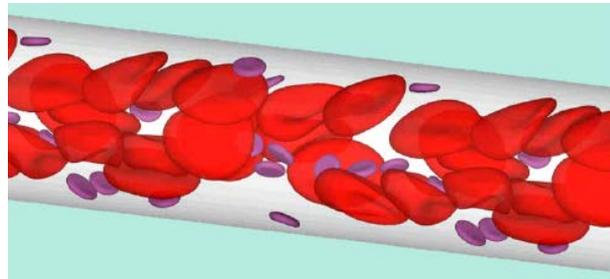
Blut ist eine ***Suspension*** von Zellen im Plasma.

Zellulärer Hauptbestandteil sind rote Blutkörperchen (***Erythrozyten***)

Diese aggregieren bei ***langsamen Fließgeschwindigkeiten, die Viskosität nimmt zu.***

Bei ***hohen Fließgeschwindigkeiten*** lösen sich die Aggregate auf, die Erythrozyten verformen sich stromlinienförmig. Die ***Viskosität nimmt ab.***

Viskosität von Blut liegt zwischen ***4 und 25 mPas*** (zum Vergleich: $\eta_{\text{Wasser}} = 1 \text{ mPas}$)



stromlinienförmig verformte Erythrozyten in Kapillargefäßen
in "dünnflüssigem" Blut niedriger Viskosität
(nach H.G. Hinghofer_Szalkay)

Pechtropfenexperiment - Pitch Drop Experiment

Thomas Parnell, Universität von Queensland, Brisbane, Australien, 1927



Quelle: <http://vimeo.com/63712180>, abgerufen 16.7.2014

Pechtropfenexperiment - Pitch Drop Experiment - Stand SS 2014

Datum	Ereignis	Dauer (Monate)
1927	Experiment wurde vorbereitet	
1930	Trichter wurde geöffnet	
Dezember 1938	1. Tropfen fiel	96–107
Februar 1947	2. Tropfen fiel	99
April 1954	3. Tropfen fiel	86
Mai 1962	4. Tropfen fiel	97
August 1970	5. Tropfen fiel	99
April 1979	6. Tropfen fiel	104
Juli 1988	7. Tropfen fiel	111
28. November 2000	8. Tropfen fiel	148
April 2014	9. Tropfen berührte den 8. Tropfen	158



Quelle: <http://de.wikipedia.org/wiki/Pechtropfenexperiment>

Hagen-Poiseuille

$$\eta = \frac{\pi \rho g h r^4}{8 \frac{\Delta V}{\Delta t} L}$$

&

$$\begin{aligned} r &= 4.7 \text{ mm} \\ L &= 2.9 \text{ cm} \\ h &= 7.5 \text{ cm} \\ \rho_{\text{Pech}} &= 1.1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \\ \Delta V &= 47 \text{ cm}^3 \\ \Delta t &= 582 \text{ Monate} \end{aligned}$$

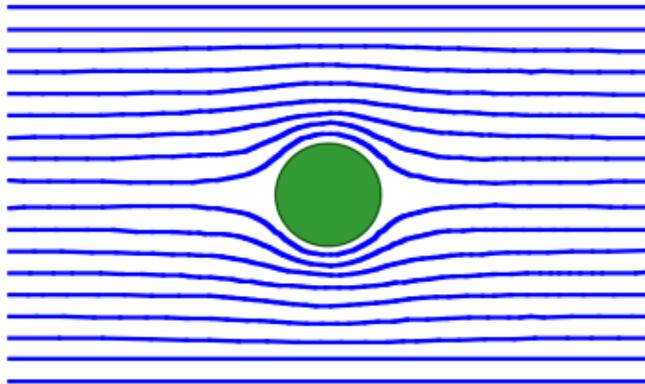


$$\eta_{\text{Pech}} \approx 2 \cdot 10^8 \text{ Pas}$$

Laminare und turbulente Strömung

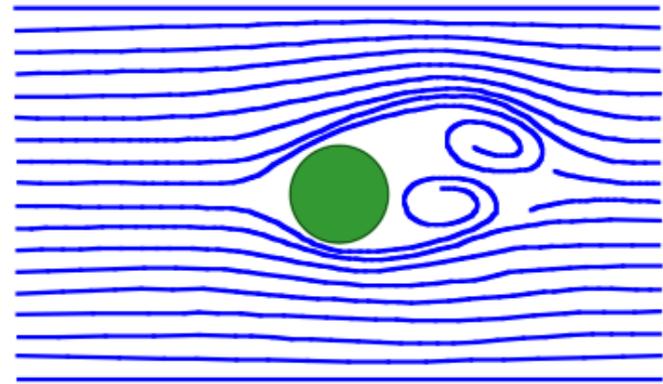
Strömung um eine Kugel

laminare Strömung



$$v < v_K$$

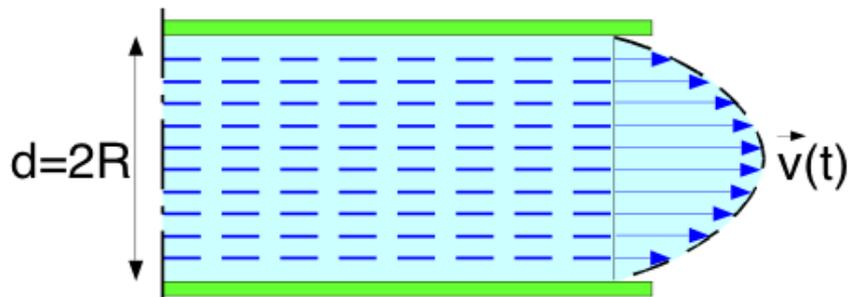
turbulente Strömung



$$v > v_K$$

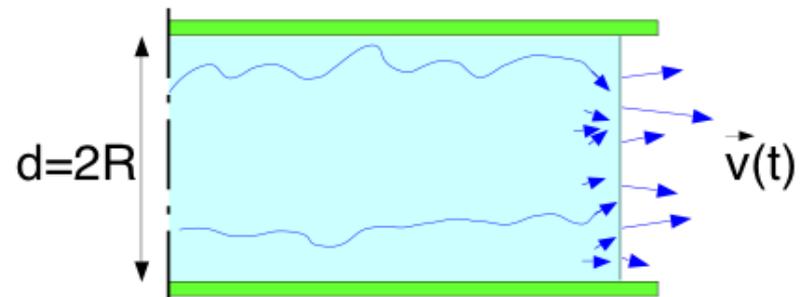
Strömung in einem runden Rohr

laminare Strömung



$$\bar{v} < v_K$$

turbulente Strömung



$$\bar{v} > v_K$$



Laminare und turbulente Strömung

Eine Strömung, deren Verhalten durch die innere Reibung bestimmt wird, heißt laminare Strömung im Gegensatz zur turbulenten Strömung.

Die Reynolds-Zahl

$$Re = \frac{\rho v l}{\eta}$$

ist eine Größe, die vorhersagen lässt, welche Strömungsart bei der Dichte ρ , der Transportgeschwindigkeit v und der Viskosität η in einem System vorliegt. Dessen Abmessungen (z.B. Rohrdurchmesser) gehen mit der so genannten charakteristischen Länge ein.

Re < 1000 : laminare Strömung

Re > 2000 : turbulente Strömung

Elektrische Leitfähigkeit – Ohmsches Gesetz

Der Fluß einer Ladung Q wird als elektrische Stromdichte j bezeichnet und ist proportional zum Gradienten des elektrischen Potentials Φ

$$J_Q = j = -\sigma \frac{d\phi}{dz}$$

Proportionalitätskonstante σ ist die spezifische elektrische Leitfähigkeit in $S \cdot m^{-1}$ (1 Siemens = $1 A/V$). Da die elektrische Feldstärke $E = -\frac{d\phi}{dz}$ ist, folgt

$$j = \sigma E$$

das ist das in den Schreibweisen $I = U/R$ oder $R = U/I$ bekanntere Ohmsche Gesetz.

Drude und Lorentz beschrieben die Leitfähigkeit σ als Bewegung freier Elektronen im Metallen.

$$\sigma = n_e e^2 \lambda / (2m \langle v_e \rangle)$$

Hier ist n_e die Dichte der Elektronen, λ die mittlerer freie Weglänge und $\langle v_e \rangle$ die mittlere thermische Geschwindigkeit.

Die **Wärmeleitfähigkeit κ von Metallen** ist nach der „Elektronengastheorie“

$$\kappa = \frac{6}{\pi} n_e k^2 T \lambda / m \langle v_e \rangle$$

Ableitbar ist damit das Verhältnis Wärmeleitfähigkeit zu elektrischer Leitfähigkeit

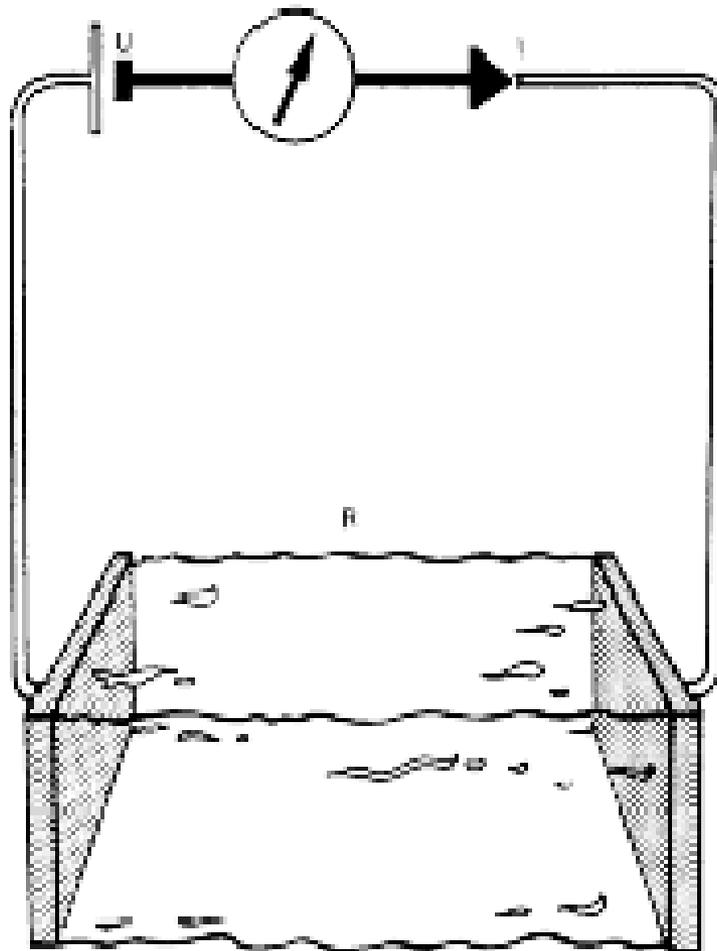
$$\kappa / \sigma = \frac{\pi^2}{3} (k/e)^2 T \quad \rightarrow \quad \kappa / \sigma = 2,44 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2 \text{K}^{-2} \cdot T$$

Die Tabelle zeigt eine gute Annäherung zwischen dem theoretisch erwarteten und bei diversen Metallen gemessenen Werten.

Temperatur in K	Elektrische Leitfähigkeit $\sigma \cdot 10^{-5}$ in $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$				Konstante $\kappa / \sigma T \cdot 10^8$ in V^2 / K^2			
	80	273	373	573	80	273	373	573
Silber	32,50	6,70	4,76	2,97	1,77	2,28	2,36	2,41
Kupfer	43,60	6,45	4,50	2,79	1,56	2,24	2,35	2,37
Gold	20,60	4,90	3,51	2,20	2,03	2,35	2,36	2,42
Aluminium	28,80	4,15	2,86	1,80	1,11	2,03	2,11	2,13
Zink	9,90	2,08	1,47	0,89	1,70	1,90	1,92	1,96
Nickel	9,30	1,65	0,99	0,452	1,68	1,95	2,28	2,43

Elektrolyte - Ionentransport

Beim Transport von Ionen in einer Lösung unter Einfluss eines elektrischen Feldes bewegen sich die Kationen in Richtung der negativ geladenen Elektrode und die Anionen in Richtung der positiv geladenen Elektrode.



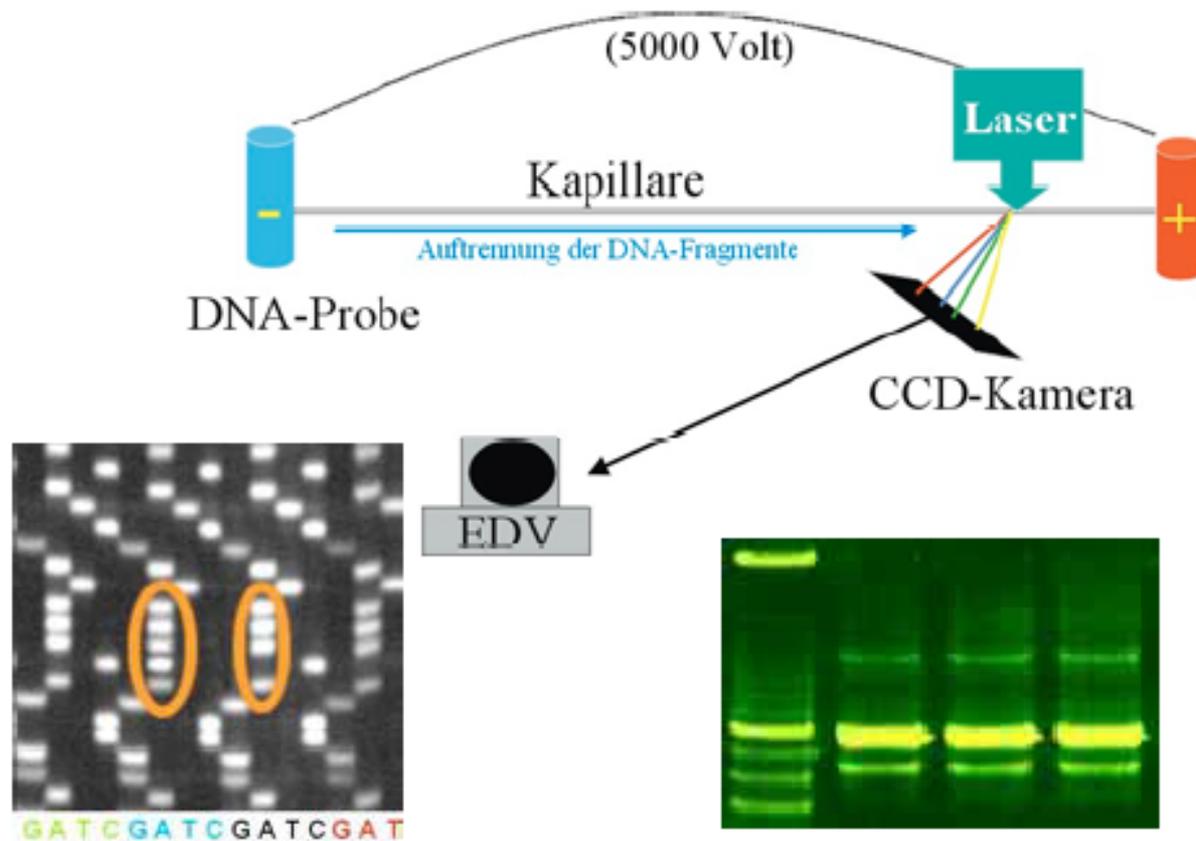
Für die Bestimmung der Leitfähigkeit σ wird eine Messzelle eingesetzt, deren Geometrie die Zellkonstante C_Z widerspiegelt. Der gemessene Widerstand R der mit der untersuchten Lösung gefüllten erlaubt die Berechnung der Leitfähigkeit $\sigma = C_Z/R$.

Kennzeichnend für Elektrolyte ist die auf die Konzentration an Ionen bezogene molare Leitfähigkeit

$$\Lambda_m = \sigma/c$$

Elektrophorese

Unterschiedliche Beweglichkeit von Teilchen: Trennung Elektrophorese



Proteine wandern unterschiedlich schnell auf Trägermaterial

Solvatisierung von Ionen

Lösen entspricht dem Trennen von Ionen in einem Lösungsmittel.
Dessen Dielektrizitätskonstante ϵ spielt dabei eine entscheidende Rolle.

Vergleichsrechnung:

Ein Ionenpaar $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ soll einmal im Vakuum, ohne Dielektrikum, und einmal in Wasser (einem Dielektrikum mit $\epsilon = 78,5$) von einem Abstand 0,2 nm ausgehend in unendliche Entfernung voneinander gebracht werden.

Vakuum

$$\begin{aligned}\Delta E &= \int_{0,2\text{nm}}^{\infty} F dr = \int_{0,2\text{nm}}^{\infty} -e_1 e_2 / 4\pi\epsilon_0 r^2 dr \\ &= 1,15 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 7,19 \text{ eV}\end{aligned}$$

Wasser

$$\begin{aligned}\Delta E &= \int_{0,2\text{nm}}^{\infty} F dr = \int_{0,2\text{nm}}^{\infty} -e_1 e_2 / 4\pi\epsilon\epsilon_0 r^2 dr \\ &= 1,47 \cdot 10^{-20} \text{ J} = 0,0915 \text{ eV}\end{aligned}$$

Konvektion

Der Transport von Teilchen durch eine *strömende* Flüssigkeit wird als *Konvektion* bezeichnet.

Wenn wir die Diffusion vernachlässigen, dann ist der Teilchenfluss für eine Strömung mit der Geschwindigkeit v :

$$J_N = N/A\Delta t = cV_{\text{olumen}}/A\Delta t = cAv\Delta t/A\Delta t = c v$$

Diesen Fluss nennen wir ***Konvektionsfluss***.

Mit den gleichen Argumenten wie zuvor erhalten wir für die Konzentrationsänderung in einem Quader mit der Länge dx und dem Querschnitt A

$$\partial c/\partial t = \{J(x) - J(x+dx)\}/dx = -dJ/dx = -v \partial c/\partial x$$

Die Gesamtänderung der Konzentration unter Berücksichtigung von Diffusion und Konvektion beschreibt die verallgemeinerte Diffusionsgleichung

$$\partial c/\partial t = D \cdot \partial^2 c/\partial x^2 - v \partial c/\partial x$$

Beispiele für Konvektion

Erdatmosphäre,	
Ozeane, Meere, Seen	- freie Konvektion mit Zweiphasensystem Luft/Wasser
Golfstrom	- horizontaler Wärmetransport (auch Advektion)
Innere der Erde	- Mantelkonvektion
Granulation Sonnenoberfläche	
Warmwasserheizung	- luftseitig freie, wasserseitig erzwungene Konvektion
Schornstein	- Kamineffekt Haartrocknung
Solarturm, Aufwindkraftwerk	- Gewinnung elektrischer Energie aus freier Konvektionsströmung
Segelflug	- Flugenergie aus Aufwind, so genannte Thermik
Fön, Schwitzen	- erzwungene Konvektion mit Verdunstung
Wäschetrocknung (Leine)	- wie Fön, jedoch freie Konvektion
chemischer Reaktor	- freie oder erzwungene Konvektion (mit Rührer)



Unterschiedliche Kühlungstechniken am Beispiel von Prozessoren:

Intel 8086 bis 80486/40: horizontal ausgerichtete glatte Oberfläche, freie Konvektion

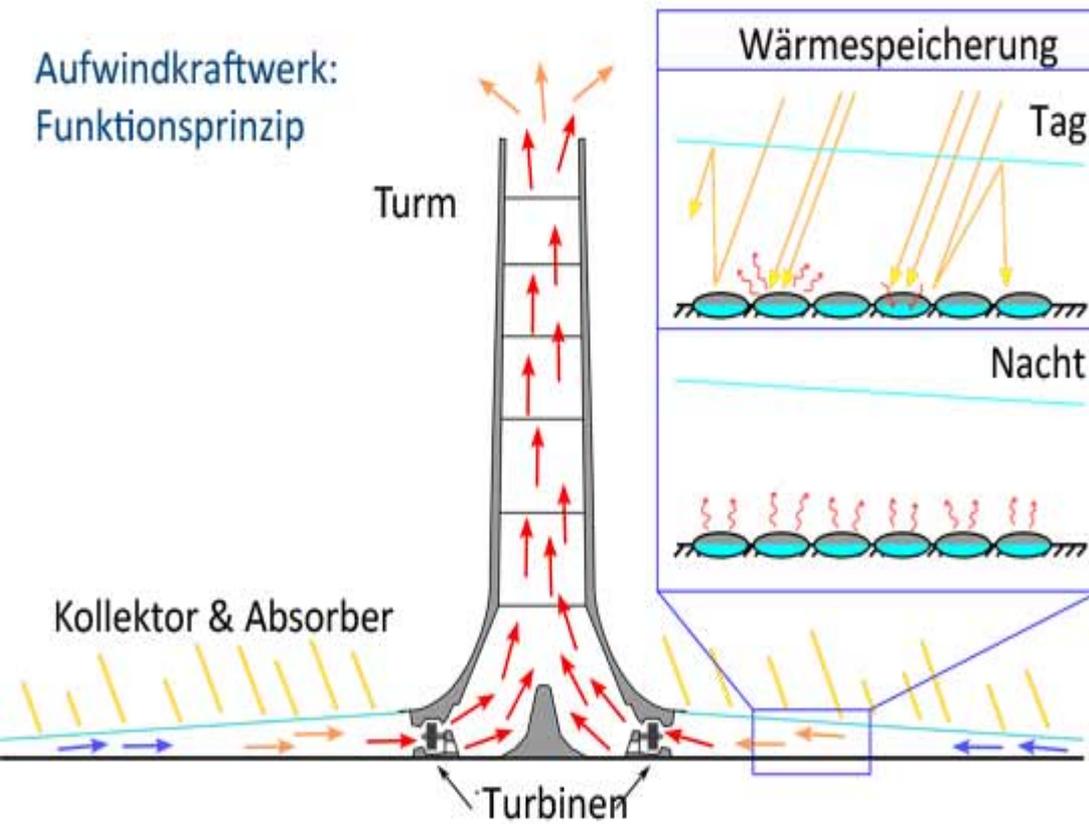
Intel 80486/66: Kühlkörper mit vertikal durchströmter Oberfläche, freie Konvektion

ab Intel Pentium: mit zusätzlichem Ventilator, erzwungene Konvektion

div. neuere Prozessoren: Wassergekühlt statt luftgekühlt, wegen erhöhter Wärmekapazität von Wasser begünstigter Wärmeübergang, erzwungene Konvektion

Aufwindkraftwerk

Aufwindkraftwerk:
Funktionsprinzip



<http://de.wikipedia.org/wiki/Aufwindkraftwerk>

Physikalische Chemie II

Kinetik und Struktur

ENDE

Kapitel 1

Transportprozesse