Irreversibler Prozess

Ein Behälter sei durch ein eine Trennwand in zwei Abteile unterteilt. Das eine Abteil enthält ein Gas, während das andere Abteil vollständig evakuiert ist. Wird die Trennwand entfernt, so strömt das Gas vom ersten in das zweite Abteil, bis in beiden Abteilen der gleiche Druck herrscht. Dieser Vorgang ist ein irreversibler Prozess, d.h. es wird nie beobachtet, dass ein Gas in einem Behälter sich spontan in einem Teil des Behälters verdichtet, so dass sich im anderen Teil ein perfektes Vakuum bildet.

Grundsätzlich ist ein solcher Vorgang jedoch nicht absolut unmöglich, aber er ist äusserst unwahrscheinlich. Wie unwahrscheinlich ein solcher Vorgang ist, kann an folgendem Modell abgeschätzt werden.

In einem Kasten mit einem Volumen V von 1 m^3 sei Wasserstoff unter einem Druck p von 10^{-3} Pa ($= 10^{-5}$ mbar) bei einer Temperatur T von 20°C eingeschlossen.

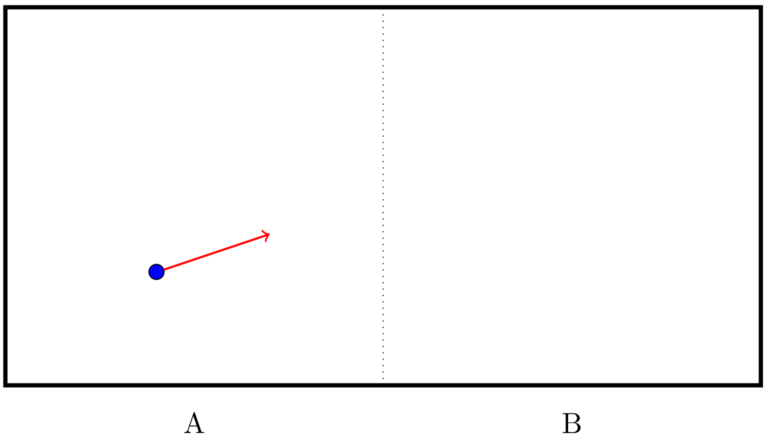

Abbildung 1: Molekül in einem Kasten

Wie lange dauert es im Mittel, bis sich einmal alle Moleküle gleichzeitig in der linken Hälfte des Kastens befinden?

Diese Wartezeit τ ist gleich der Zahl z der „Versuche“, die es braucht, bis das betrachtete Ereignis eintritt, mal die für einen „Versuch“ benötigte Zeit t .

$$\tau = z\,t\,. \tag{1}$$

Für ein Molekül beträgt die Wahrscheinlichkeit, dass es sich im Abteil A befindet, genau $\frac{1}{2}$, wenn die Volumina der beiden Abteile A und B gleich gross sind.

Die Wahrscheinlichkeit, dass sich zwei bestimmte Moleküle gleichzeitig im Abteil A befinden, ist $(\frac{1}{2})^2 = 2^{-2}$.

Die Wahrscheinlichkeit, dass sich alle N Moleküle gleichzeitig im Abteil A befinden, ist schliesslich $W = 2^{-N}$.

Die Zahl der „Versuche“, die es im Mittel braucht, bis das betrachtete Ereignis eintritt, ist

$$z \approx \frac{1}{W}\,. \tag{2}$$

Aus der Gleichung für ideale Gase

$$p\,V = n\,R\,T = \frac{N}{N_A}\,R\,T \tag{3}$$

folgt

$$N = \frac{p\,V}{R\,T}\,N_A\,. \tag{4}$$

n ist die Molzahl und N_A ist die Avogadro-Zahl. Für $p = 10^{-3}$ Pa, $V = 1$ m^3 und $T = 293$ K ergibt sich:

$$N = \frac{10^{-3}\cdot 1}{8.314\cdot 293}\cdot 6.022\cdot 10^{23} = 2.47\cdot 10^{17}\,. \tag{5}$$

Die mittlere freie Weglänge eines Moleküls ist

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi\,d^2\,\nu}\,, \tag{6}$$

wobei d den Moleküldurchmesser und ν die Anzahl Moleküle pro Volumeneinheit bedeuten. Da $V = 1$ m^3, ist $\nu = N$. Für Wasserstoff ist $d \approx 3\cdot 10^{-10}$ m und damit wird

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}\cdot\pi\cdot 9\cdot 10^{-20}\cdot 2.47\cdot 10^{17}} = 10.1\,. \tag{7}$$

Die mittlere freie Weglänge der Moleküle im Kasten beträgt also etwa 10 Meter. Die Moleküle fliegen somit praktisch ungehindert durch den Kasten, mit andern Worten, zwischen zwei Stössen gegen die Wände des Kastens prallt ein Molekül nur selten mit einem anderen Molekül zusammen. Für die Zeit eines „Versuchs“, d.h. für die Zeit, in der die Moleküle eine völlig neue Anordnung einnehmen, kann daher

$$t \approx \frac{L}{\bar{v}_x} \tag{8}$$

gesetzt werden, wobei $L = 1$ m die Länge des Kastens bedeutet. Mit den Näherungen

$$\bar{v}_x \approx \sqrt{\overline{v_x^2}} \tag{9}$$

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3}\,\overline{v^2} \tag{10}$$

und der Beziehung

$$\frac{m\,\overline{v^2}}{2} = \frac{3}{2}\,k\,T \tag{11}$$

ergibt sich

$$\overline{v_x^2} = \frac{k\,T}{m} = \frac{R\,T}{M} \tag{12}$$

und damit

$$\bar{v}_x \approx \sqrt{\frac{R\,T}{M}}\,. \tag{13}$$

k ist die Boltzmann-Konstante, R ist die universelle Gaskonstante und M ist die Molmasse.

Damit wird

$$t \approx \sqrt{\frac{M}{RT}}\,L\,. \tag{14}$$

Der numerische Wert ist

$$t \approx \sqrt{\frac{2.016\cdot 10^{-3}}{8.314\cdot 293}}\,1 = 9.10\cdot 10^{-4} = 10^{-3.041}\,. \tag{15}$$

Die Zahl der „Versuche“ ist

$$z \approx \frac{1}{W} = \frac{1}{2^{-N}} = 2^{N}\,. \tag{16}$$

Dafür ergibt sich numerisch

$$z = 2^{2.47\cdot 10^{17}} = 10^{0.301\cdot 2.47\cdot 10^{17}} = 10^{7.44\cdot 10^{16}}\,. \tag{17}$$

Die mittlere Wartezeit, bis einmal alle Moleküle sich im Abteil A befinden, beträgt somit

$$\tau = z\,t = 10^{7.44\cdot 10^{16}}\cdot 10^{-3.041} = 10^{7.44\cdot 10^{16}-3.041} = 10^{7.44\cdot 10^{16}}\,. \tag{18}$$

Also ist

$$\boxed{\tau \approx 10^{7.44\cdot 10^{16}}\ \mathrm{s}\,.} \tag{19}$$

Vielleicht sollte eine so lange Zeit nicht in Sekunden, sondern in Jahren ausgedrückt werden.

Es ist

$$1\ \mathrm{y} = 3.15\cdot 10^{7}\ \mathrm{s} = 10^{7.50}\ \mathrm{s}\,. \tag{20}$$

Somit ist die Wartezeit τ in Jahren:

$$\tau \approx \frac{10^{7.44\cdot 10^{16}}}{10^{7.50}} = 10^{7.44\cdot 10^{16}-7.50} = 10^{7.44\cdot 10^{16}} \tag{21}$$

$$\boxed{\tau \approx 10^{7.44\cdot 10^{16}}\ \mathrm{y}\,.} \tag{22}$$

Das Alter des Universums ist

$$T = 13.8\cdot 10^{9}\ \mathrm{y} = 10^{10.14}\ \mathrm{y}\,. \tag{23}$$

Damit wird die Wartezeit gemessen in Altern des Universums:

$$\tau \approx \frac{10^{7.44\cdot 10^{16}}}{10^{10.14}} = 10^{7.44\cdot 10^{16}-10.14} = 10^{7.44\cdot 10^{16}} \tag{24}$$

$$\boxed{\tau \approx 10^{7.44\cdot 10^{16}}\ \mathrm{T}\,.} \tag{25}$$

Die Wartezeit τ ist so unvorstellbar gross, dass es für die Schreibweise keinen Unterschied macht, ob τ in Sekunden, Jahren oder Altern des Universums ausgedrückt wird. Ein Ereignis mit einer so grossen Wartezeit wird mit Recht als „völlig unmöglich“ bezeichnet.

17. November 2015

A. Ruh