

kinetische Gastheorie

Zurückführung der **makroskopischen**

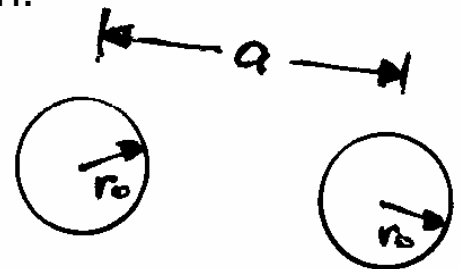
Zusammenhänge: $p(V,T)$

auf **mikroskopische** Ursachen.

Atomistische Natur der Gase lange umstritten,

Akzeptanz Ende 19. Jahrh., Boltzmann.

Modell des idealen Gases:



harte Kugeln \rightarrow gerade Flugbahnen

Zusammenstöße \rightarrow Richtungsänderung

Energie und Impulsaustausch

mittlerer Abstand groß gegen Durchmesser

\rightarrow „Eigenvolumen“ klein gegen verfügbares Volumen

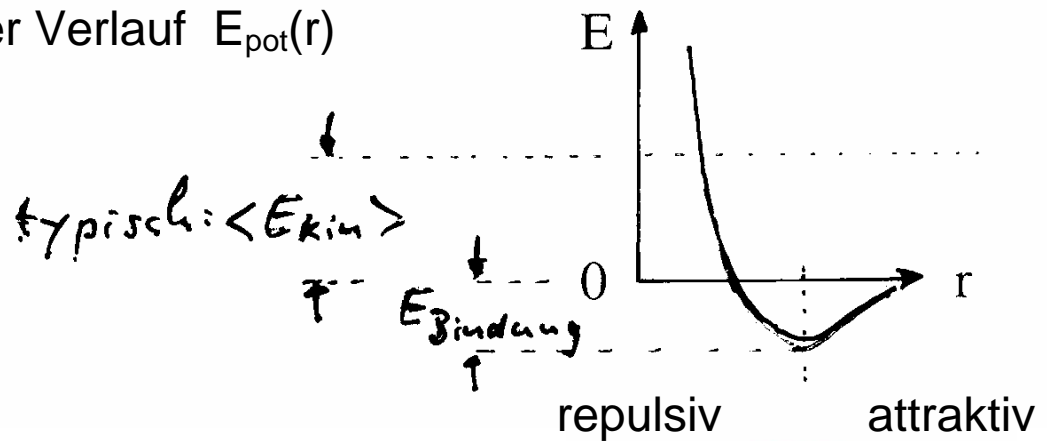
Wechselwirkung für $a > 2r_0$ vernachlässigt

elastische Stöße \rightarrow Energieumverteilung

elastische Stöße mit der Wand \rightarrow Druck

Kräfte zwischen Teilchen (Atomen) eines Gases und deren Idealisierung

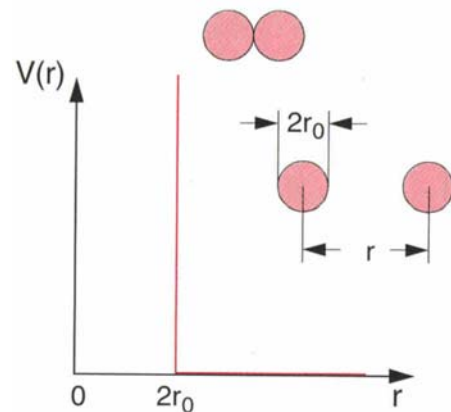
typischer Verlauf $E_{\text{pot}}(r)$



- Idealisierung 1 („harte Kugel“)

gut, wenn:

$$E_{\text{pot}}(r_{\text{min}}) \ll \langle E_{\text{kin}} \rangle$$



- Idealisierung 2 („Teilchenvolumen“ $\rightarrow 0$)

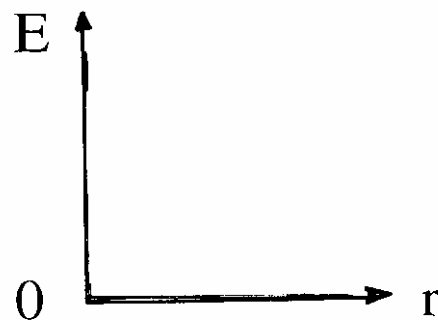
gut, wenn Dichte gering

$$N V_{\text{Teilchen}} \ll V_{\text{Behälter}}$$

N = Gesamtzahl der Teilchen in $V_{\text{Behälter}}$

aber: Impuls- und Energieaustausch zwischen Teilchen möglich

$$r_0 \ll \langle r \rangle$$



Dichte bei 1 bar:

$$\rho = 3 \cdot 10^{19} \text{ Teilchen/cm}^3 = 3 \cdot 10^{25} \text{ Teilchen/m}^3$$

$$\underline{r_0(\text{He}) \approx 0.05 \text{ nm}}$$

$$\langle r \rangle^3 N = 1 \text{ m}^3 \quad N = \text{Teilchen/m}^3$$

$$\langle r \rangle^3 = 1/N \text{ m}^3 \approx 30 \cdot 10^{-27} \text{ m}^3$$

$$\langle r \rangle \approx 3 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 3 \text{ nm} \gg r_0$$

Abschätzung

wenn mittlerer Abstand $\langle r \rangle \approx r_0$

→ Wechselwirkung und „Eigenvolumen“
nicht vernachlässigbar

→ Eigenschaften „realer“ Gase

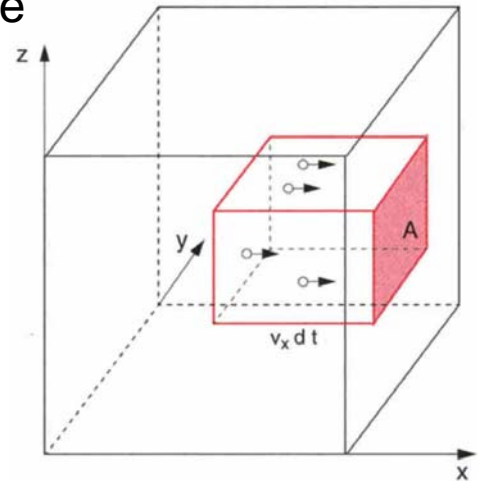
Druck - mikroskopisch

Annahme: Moleküle als Massenpunkte
nur Translation, keine rotierenden oder
schwingenden Moleküle

Druck

$p = \text{Kraft} / \text{Fläche}$, hier:

$$p = dF_{dA}(N, v) / dA \quad (p = \text{Druck})$$



Impuls

$dF_{dA} = d\Delta p / dt =$ pro Zeiteinheit übertragener Impuls
($\Delta p = \text{Impulsübertrag}$)

$$|dF_{dA}| = \dot{N} 2 m v \quad \dot{N} = \text{N-Stöße-pro-Sekunde}$$

für \dot{N} Stöße mit $\mathbf{v} \perp d\mathbf{A}$:

$$p = 2 \dot{N} m v / dA \quad (p = \text{Druck})$$

d.h. **Druck durch Impulsübertrag**

$n = N/V = \text{Teilchendichte}$

$n_x = N(v_x)/V = \text{Dichte der Teilchen mit } |v_x|$

50% davon treffen in dt auf dA

Zahl der Treffer Z auf dA in dt :

$$Z = \frac{1}{2} n_x v_x dA dt$$

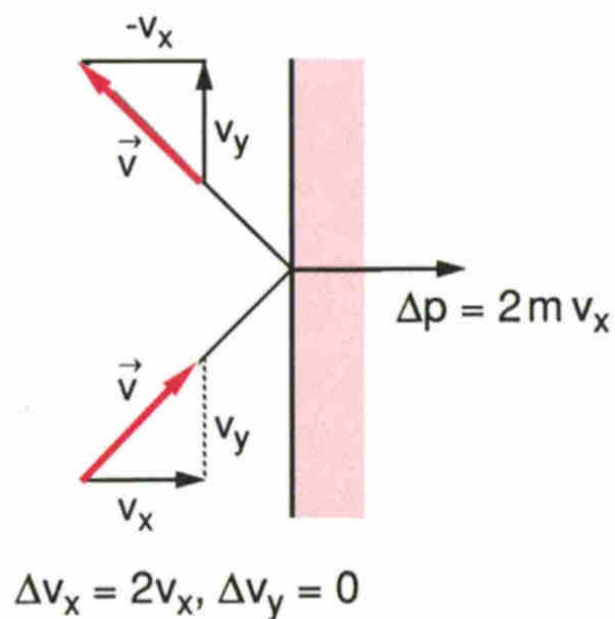
Impulsübertrag daher

$$d(\Delta p_x) = \sum 2 m v_x = \frac{1}{2} n_x v_x dA dt 2 m v_x$$

$$p_{\text{Druck}} = dF_{dA}(N, v) / dA = [d(\Delta p_x) / dt] / dA$$

$$p_{\text{Druck}} = \frac{1}{2} 2 n_x m v_x^2$$

Impulsübertrag beim elastischen Stoß auf eine Wand



nicht nur Teilchen mit $v \perp dA$ (also $v_y = v_z = 0$) tragen zum Impulsübertrag (und Druck) bei, aber auch schräg zur Wand fliegende Teilchen übertragen nur Impuls $\Delta p = 2 m v_x$

Moleküle haben unterschiedliche Geschwindigkeiten

v_x^2 ersetzt durch $\langle v_x^2 \rangle$

$$\langle v_x^2 \rangle = (1/N) \int N(v_x) v_x^2 dv_x$$

Druck wirkt isotrop

(Impulsübertrag auf Flächen $\perp d\mathbf{A}$ gleich)

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$$

$$\langle v_x^2 \rangle = (1/3) \langle v^2 \rangle$$

$$p(\text{Druck}) = (2/3) n \underbrace{\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle}_{\langle E_{\text{kin}} \rangle}$$

$$\Rightarrow p(\text{Druck}) = (2/3) n \langle E_{\text{kin}} \rangle$$

$$\text{später: } \langle E_{\text{kin}} \rangle = 3/2 kT \quad (\text{definiert } T)$$

$$\Rightarrow p = n k T$$

mit $n = N/V$ ($N = \text{Gesamtzahl der Teilchen}$)

$$p V = (2/3) N (\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle) \quad (= \text{const. bei fester } T)$$

Thermodynamik = „statistische“ Physik

Phänomene begründet durch das Wirken sehr vieler Teilchen (typisch $N > 10^{20}$)

Verhalten einzelner Teilchen kann nur „in Gedanken“ verfolgt werden. Experimente mit einzelnen Atomen oder Molekülen heutzutage jedoch möglich

Phänomene durch **Mittelwerte**, genommen über sehr viele Teilchen, erklären

individuelle Eigenschaften, z.B. Geschwindigkeit, charakterisiert durch **Verteilungsfunktionen**

kinetische Gastheorie liefert:

$$(*) \quad p V = (2/3) N \left(\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \right) \quad p V \propto N$$

N = Zahl der Moleküle im Volumen V

Bezug meistens: Stoffmenge Mol

$$\text{dann } N = \underbrace{L_{\text{Avogadro}}}_{\text{auch: } N_A}, \quad V = V_{\text{Mol}}$$

experimenteller Befund:

$$p V \propto T \quad \text{bei gegebenem } N$$

$$\rightarrow \quad p V = N k T \quad k = \text{Proportionalitätskonstante}$$

$$\rightarrow \quad \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \langle E_{\text{kin}} \rangle \propto T$$

Vergleich mit (*) liefert Definition der absoluten Temperatur:

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \langle E_{\text{kin}} \rangle = \left(\frac{3}{2} \right) k T$$

$$\text{mit } k = 1.38054 \text{ [J/K]}$$

Es gilt nicht nur $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$
als Mittel (zu fester Zeit) über alle Teilchen

sondern auch $\langle v_x^2 \rangle_t = \langle v_y^2 \rangle_t = \langle v_z^2 \rangle_t$
als zeitliches Mittel für einzelnes Teilchen

Ergoden-Hypothese

betrachtet:

die mit einem Teilchen verbundene physikal. Größe,
z.B. Geschwindigkeit \mathbf{v}
in Ensemble von N Teilchen:

(a) Momentaufnahme aller N Teilchen
Bestimmung von \mathbf{v} für alle Teilchen
Daraus ermitteln:

- Verteilungsfunktion $f_{\langle N \rangle}(\mathbf{v})$
- „Scharmittel“

(b) Verfolgung der „Geschichte“ eines
einzelnen der N Teilchen. Viele $[z]$
Messungen in kurzen Zeitabständen:

- Verteilungsfunktion $f_{\langle t \rangle}(\mathbf{v})$
- „Zeitmittel“

Ergoden-Hypothese: Wenn sowohl N als auch t (und z)
hinreichend groß sind, gilt

$$f_{\langle N \rangle} = f_{\langle t \rangle}$$

$$\text{„Scharmittel“} = \text{„Zeitmittel“}$$

Verteilungsfunktion $f(v)$

$$p = (1/3) n m \langle v^2 \rangle \quad (\text{siehe Skript S. 150})$$

mit

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv \quad \left| \text{ hier gemeint } f(v) = f(|v|) \right.$$

$f(v)dv$ = Bruchteil aller Teilchen mit Geschwindigkeit zwischen v und $v + dv$

Form von $f(v)$ noch zu bestimmen

Normierungen: $f(v) dv = (N(v)/N) dv$

$$\text{mit } N = \int_0^{\infty} N(v) dv \quad \text{Gesamtzahl aller Teilchen}$$

$$\Rightarrow \int_0^{\infty} f(v) dv = (1/N) \underbrace{\int_0^{\infty} N N(v) dv}_{= N} = 1$$

also

$$\int_0^{\infty} f(v) dv = 1$$

beachte: daraus gilt

$$N(v > u) = N \int_{v>u}^{\infty} f(v) dv$$

vollständige Herleitung der

Geschwindigkeits-Verteilungsfunktion $f_{MB}(|v|)$

(Maxwell-Boltzmann Verteilung)

→ siehe Bücher über statistische Mechanik
(resp. Theorievorlesung)

im De-Buch (S. 202 und ff.) Zusammenhang mit
Barometrischer Höhenformel hergestellt

(Beispiel von physikalischer Argumentation)

aus Überlegungen der Hydrostatik:

$$p = p_0 e^{-(\rho_0 / p_0) g h} = p_0 e^{-m g h / (kT)}$$

Barometrische Formel für *isotherme* Atmosphäre

im Thermodynamischen Gleichgewicht

(Zustandsgrößen p , ρ , T ändern sich *zeitlich* nicht):

Konsistenz zwischen $f_{MB,T}(|v|)$ und Dichte-Verteilung $\rho_T(h)$ bei isothermer Atmosphäre (T ist fest) legt fest, wie $f_{MB,T}(|v|)$ aussehen muss, damit sich die korrekte $n(h)$ oder $\rho(h)$ einstellen kann

alternative Herleitung:

allgemeine Aussage aus der Thermodynamik

(Genauerer siehe später: statistische Mechanik)

System kann Zustände mit Energien E_i annehmen
($i = 1, 2, \dots$)

Zahl der Zustände i mit Energie E_i : g_i

$g_i =$ „**statistisches Gewicht** des Zustandes E_i “

Wahrscheinlichkeit W_i , das System im Zustand E_i zu finden ist:

$$W_i = g_i e^{-E_i/kT} \quad (\text{Boltzmann-Verteilung})$$

$$e^{-E_i/kT} = \text{„Boltzmann-Faktor“}$$

Geschwindigkeitsverteilung: Zustände nicht durch „diskrete“ Variable i gekennzeichnet, sondern durch „kontinuierliche“ Variable v

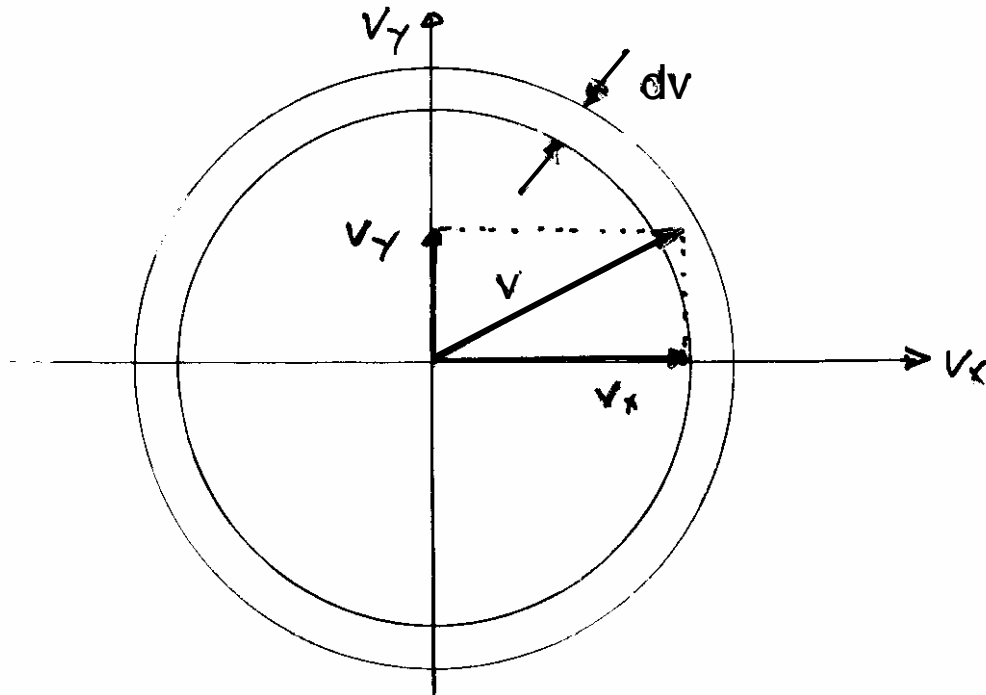
$$\rightarrow W_i \hat{=} W(v) \equiv f(v), \quad \text{hier: } E_i \hat{=} E(v) = \frac{1}{2} mv^2$$

$$g_i \hat{=} g(v) \text{ noch bestimmen}$$

$$\text{sowie Normierung } \int_0^{\infty} f(v) dv = 1 \text{ sicherstellen}$$

(hier jeweils $|v|$ gemeint)

zum „statistischen“ Gewicht von v



Schnitt durch eine Kugel im Raum (v_x, v_y, v_z)
mit Radius $r = |\mathbf{v}|$.

betrachtet:

Kugelschale mit Radius v und Dicke dv

Häufigkeit des Wertes u mit $v \leq u \leq v + dv$ ist
proportional zu $V = 4\pi v^2 dv$ (Kugelschale)

Damit wird:

$$f(|v|) dv = 4\pi v^2 C e^{-\frac{1}{2} m v^2 / kT} dv$$

C aus Normierungsbedingung bestimmt:

$$\int_0^{\infty} 4\pi v^2 C e^{-\frac{1}{2} m v^2 / kT} dv = 1$$

also $C^{-1} = \int 4\pi v^2 e^{-\frac{1}{2} m v^2 / kT} dv = (m/2\pi kT)^{3/2}$

damit: Maxwell-Boltzmann-Verteilung:

$$f(|v|) = \underbrace{4\pi v^2}_{\text{statistisches Gewicht}} \underbrace{(m/2\pi kT)^{3/2}}_{\text{Normierungsfaktor}} \underbrace{e^{-\frac{1}{2} m v^2 / kT}}_{\text{Boltzmann-Faktor}}$$

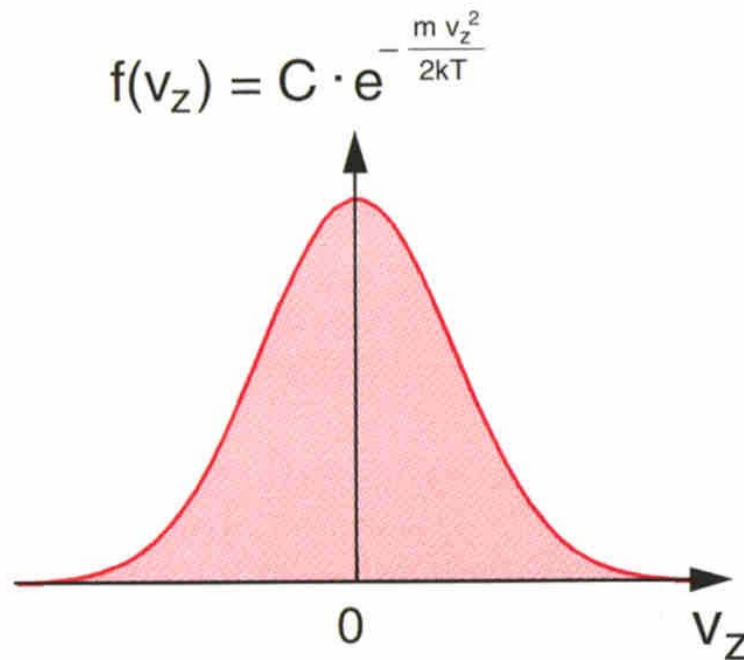
wesentlich:

$$f(|v|) \sim v^2 e^{-\frac{1}{2} m v^2 / kT}$$

$f(|v|) dv =$ **Wahrscheinlichkeit**, Teilchen im Intervall dv um $|v|$ zu finden

$f(|v|) =$ Wahrscheinlichkeitsdichte
Wahrsch. pro Geschwind.-Intervall

**Verteilungsfunktion $f(v_z)$ für die Geschwindigkeitskomponente v_z
= symmetrische Gausverteilung**



beachte:

- im thermodynamischen Gleichgewicht muss gelten $f(v_z) = f(-v_z)$
- Gas betrachtet im Volumen mit Höhe dh , derart, dass $m g dh \ll \frac{1}{2} m v_z^2$

⇒ dann keine Richtung ausgezeichnet, also

$$f(v_x) = f(v_y) = f(v_z)$$

Verteilungsfunktion für (z.B.)
Komponente v_z der Geschwindigkeit

analoge Überlegung:

Boltzmann-Faktor: $e^{-\frac{1}{2}mv_z^2/kT}$

statist. Gewicht $g(v_z) = 1$ (da 1-dimensional)

$$f(v_z) = C' e^{-\frac{1}{2}mv_z^2/kT}$$

stationäre Situation $\rightarrow f(v_z) = f(-v_z)$

$$\text{aus } \int_{-\infty}^{+\infty} f(v_z) dv_z = 1 \rightarrow C' = (m/2\pi kT)^{1/2}$$

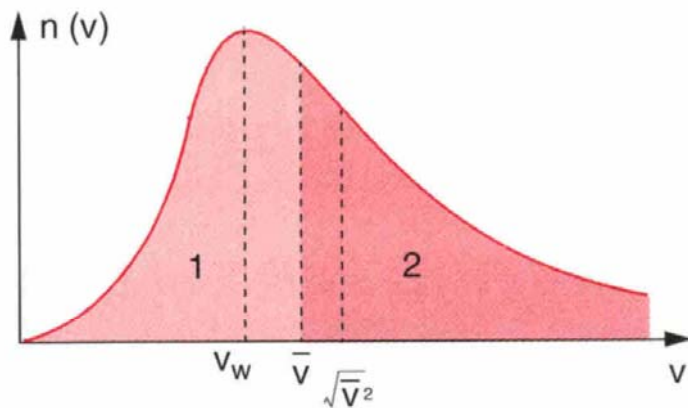
also $f(v_z) = (m/2\pi kT)^{1/2} e^{-\frac{1}{2}mv_z^2/kT}$

entsprechend für $f(v_x)$ und $f(v_y)$

daraus $f(|v|)$ über $f(|v|) = f(v_x) f(v_y) f(v_z)$

mit der Randbedingung $|v|^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$

Geschwindigkeitsverteilung und charakteristische Geschwindigkeiten



Maxwell-Boltzmannsche Geschwindigkeitsverteilung mit wahrscheinlichster Geschwindigkeit v_w , mittlerer Geschwindigkeit $\langle v \rangle$ (welche die Fläche unter der Kurve $n(v)$ in zwei gleiche Hälften 1 und 2 teilt) und der Wurzel aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat $\sqrt{\bar{v}^2}$

Verteilung $|v|$ erstreckt sich von 0 bis ∞

Maximum \rightarrow wahrscheinlichste Geschwindigkeit

- $v_w = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$

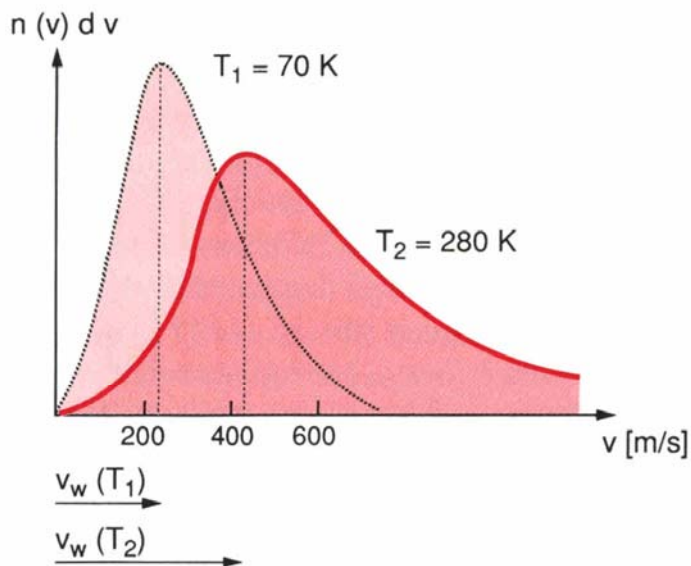
mittlere Geschwindigkeit: $\langle v \rangle = \int_0^{\infty} |v| f(v) dv$

- $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = v_w \pi^{-1/2} \cdot 2$

mittleres v^2 : $\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv$

- $\langle v^2 \rangle = 3kT/m$

Variation von $f(|v|)$ mit T



Geschwindigkeitsverteilung von N_2 -Molekülen bei zwei verschiedenen Temperaturen. Die Flächen unter beiden Kurven geben die gesamte Teilchenzahl pro Volumeneinheit an und sind deshalb bei einer abgeschlossenen Gasmenge gleich

mit $\langle v^2 \rangle = 3 k T / m$ ergibt sich sofort

wieder aus $\langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$

$\langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{3}{2} k T = \frac{f}{2} k T$
 ↑ Zahl der „Freiheitsgrade“

typische Werte: N_2 , $T = 300 \text{ K}$

$v_w = 422 \text{ m/s}$ $\sqrt{\langle v^2 \rangle} = 517 \text{ m/s}$

$\langle E_{\text{kin}} \rangle_{\text{Molekül}} = \frac{3}{2} k T = 6.21 \cdot 10^{-21} \text{ J}$

Teilchendichte (Teilchen/m³)

$$p V_{\text{mol}} = N_A k T \quad (\text{aus kinet. Gastheorie etc.})$$

später: $(N_A k) = R$ experimentell bestimmt

$$R / N_A = k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \quad (N_A \equiv L)$$

$$N / V = n \quad (\text{Teilchendichte})$$

$$\boxed{p = n k T}$$

$$n = p / k T \quad p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ N/m}^2$$

$$T = 300 \text{ K}$$

$$n = 10^5 \text{ (N/m}^2\text{)} / [1.38 \cdot 10^{-23} \text{ (J/K)} \cdot 300 \text{ (K)}]$$

also, bei Druck 1 bar:

$$n \approx 3 \cdot 10^{25} \text{ [Teil./m}^3\text{]} = 3 \cdot 10^{19} \text{ [Teil./cm}^3\text{]}$$

Energie pro Freiheitsgrad

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = (3/2) k T$$

da $v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = v^2$

und

folgt $\langle v_i^2 \rangle = (1/3) \langle v^2 \rangle$

Bewegungsenergie verteilt auf v_x, v_y, v_z

„drei Freiheitsgrade“ ($f_{\text{trans}} = 3$)

daher

$$\text{pro Freiheitsgrad: } \langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{1}{2} kT$$

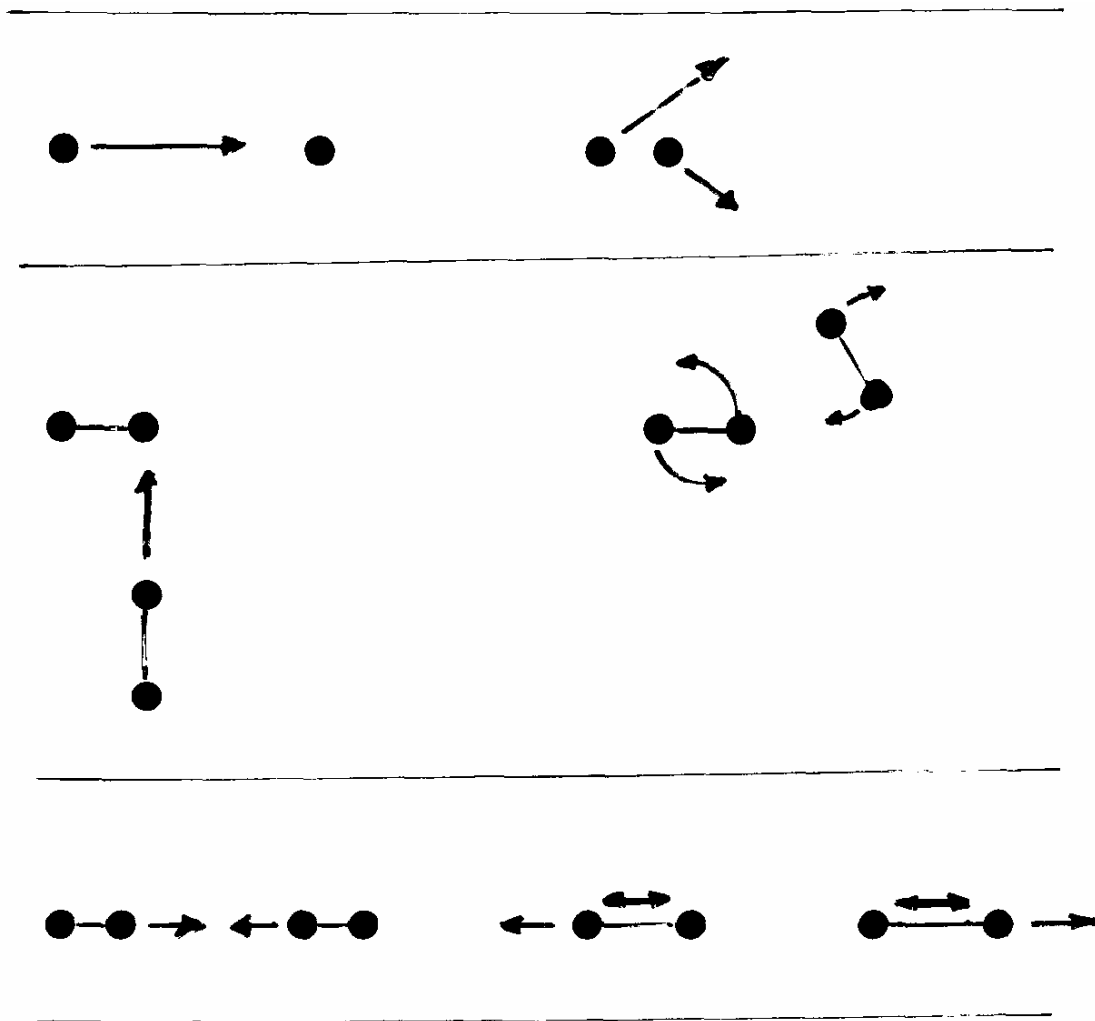
jedoch:

Moleküle rotieren und schwingen

→ auch Energieaufnahme (zusätzlich zur kinetischen Energie der SP-Bewegung !)

Freiheitsgrade der Translation,
Rotation und
Vibration

gekoppelt durch Stöße.



im thermischen Gleichgewicht:

Energie pro Freiheitsgrad $\langle E \rangle = \frac{1}{2} kT$

Gleichverteilungssatz

Bei thermischem Gleichgewicht (s.u.)
und im Ensemble-Mittelwert gilt

Energie pro Freiheitsgrad

$$\langle E_{\text{Freiheitsgrad}} \rangle = \frac{1}{2} kT$$

Atome: $f = 3$

$$\text{2-atomiges Molekül: } f = \overset{T}{3} + \overset{R}{2} + \overset{V}{2} = 7 \quad (5)$$

$$\text{3-atomiges Molekül: } f = 3 + 3 + 6 = 12 \quad (6)$$

$$\langle E_{\text{Teilchen}} \rangle = (f/2) kT$$

$\langle E_{\text{Freiheitsgrad}} \rangle = \frac{1}{2} kT$ gibt quantitativen Zusammenhang
 $E \leftrightarrow T$ via **statisches Mittel** über viele Teilchen oder
lange Zeiten.

„Temperatur“ ist nur dann physikalisch sinnvolle Größe,
wenn weitere „Verteilungsfunktionen“, z.B. $f(v)$,
bestimmten Anforderungen „im thermischen
Gleichgewicht“ genügen.

Transportprozesse in Gasen

dominiert durch Streuung

Diffusion

(Transport von Teilchen)

Wärmeleitung

(Transport von Energie)

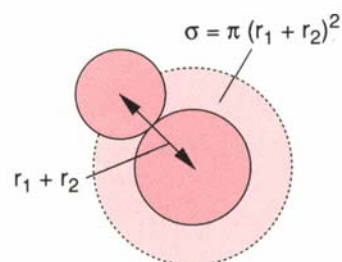
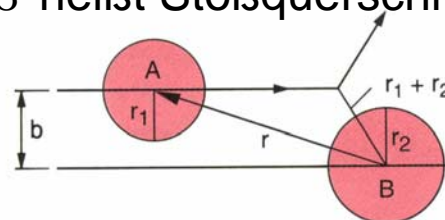
später: Viskosität („Zähigkeit“)

(Transport von Impuls)

Streuprozess

Stoßquerschnitt für „harte Kugel“

Alle Teilchen A, deren Mittelpunkt durch die Fläche $\sigma = \pi(r_1 + r_2)^2$ um den Mittelpunkt von B laufen, werden durch den Stoß mit B aus ihrer geraden Bahn abgelenkt. Diese Fläche σ heißt Stoßquerschnitt.



Stoßparameter b und Stoßquerschnitt σ bei Stößen zwischen harten Kugeln mit Radien r_1 und r_2

Annahme „harte Kugel“ ist grobe Näherung

i.d.R. Wechselwirkung $E_{\text{pot}} = E_{\text{pot}}(r)$
(größere Reichweite des Potentials)

dann wird $\sigma = \sigma(E_{\text{Stoß}})$

d.h. Stoßquerschnitt abhängig von der Stoßenergie

Abschwächung durch Streuung

Wahrscheinlichkeit für Stoß pro Weglänge Δx :

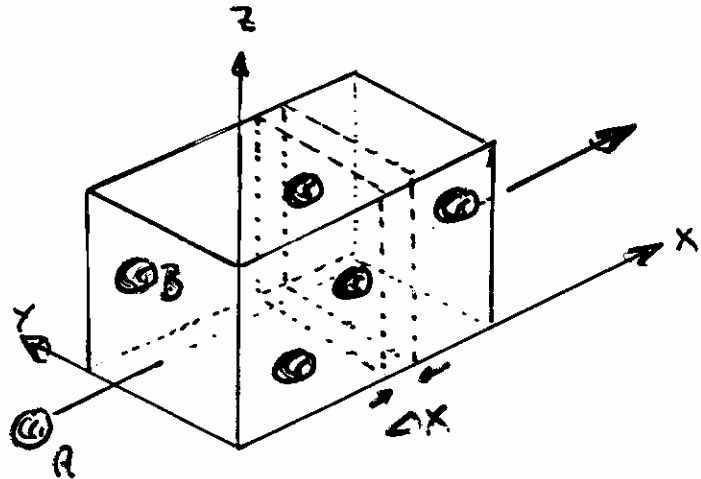
$W = (\text{abgedeckte Fläche}) : (\text{Gesamt-Fläche})$

$$W = \sum \sigma_i / A$$

$$\sum \sigma_i = N_B \sigma$$

$$N_B = n_B \Delta x A$$

$$W = \sigma n_B \Delta x$$



Zahl der Stöße, die Teilchen A erleiden:

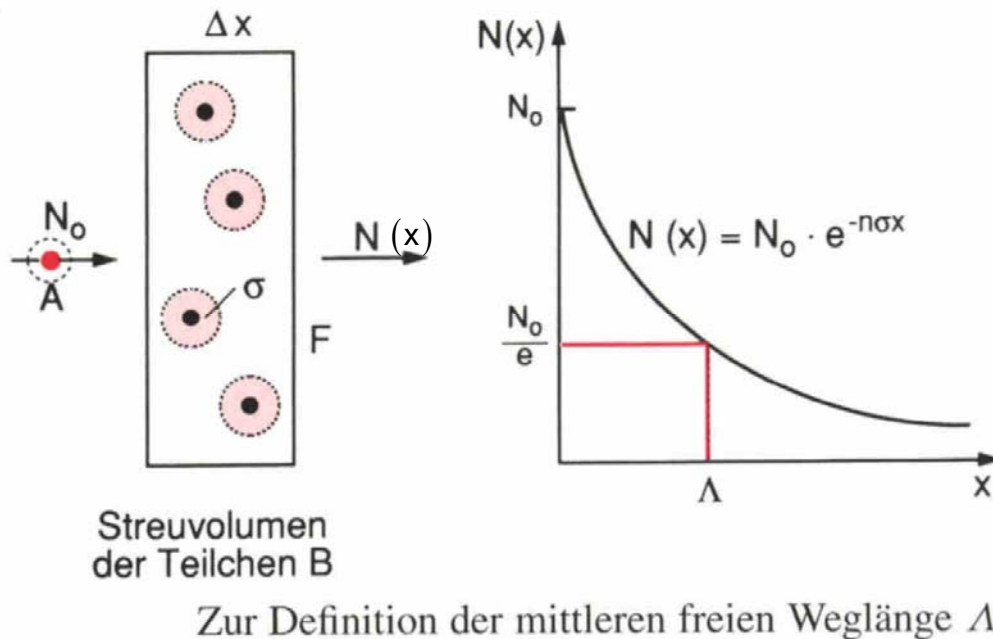
$$\Delta N_A = N_A W = N_A \sigma n_B \Delta x$$

Aus Richtung „geradeaus“ gehen dN_A Teilchen auf der Strecke dx verloren

$$dN_A / N_A = - \sigma n_B dx$$

$$\Rightarrow N_A(x) = N_0 e^{-\sigma n_B x} \quad N_0 = N_A(0)$$

mittlere freie Weglänge



Wahrscheinlichkeit für Stoß auf Strecke dx

$$dW = dN_A(x)/N_0$$

Strecke Λ , die – im Mittel – ohne Stoß durchlaufen werden kann: mittlere freie Weglänge Λ

$$\Lambda = \int_0^{\infty} x \, dW(x)$$

$$\Lambda = (1/N_0) \int_0^{\infty} x \, |dN_A(x)/dx| \, dx$$

$$\Lambda = \sigma n_B \int_0^{\infty} x e^{-\sigma n_B x} \, dx$$

$$\Lambda = 1 / (\sigma n_B) \text{ [m]}$$

$$\begin{matrix} \text{[m}^2\text{]} & \text{[m}^{-3}\text{]} \end{matrix}$$

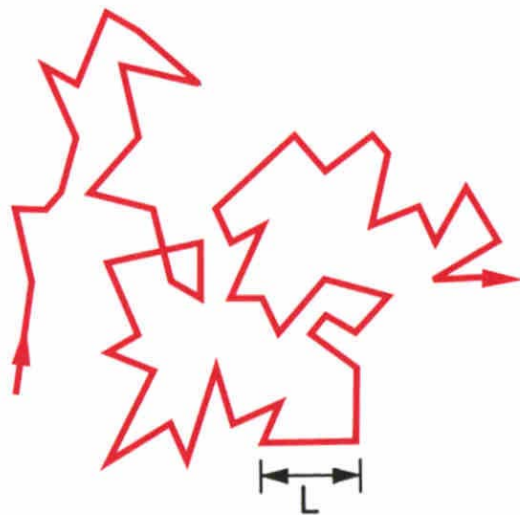
$$N_A(\Lambda) = \frac{N_0}{e}$$

Brownsche Bewegung

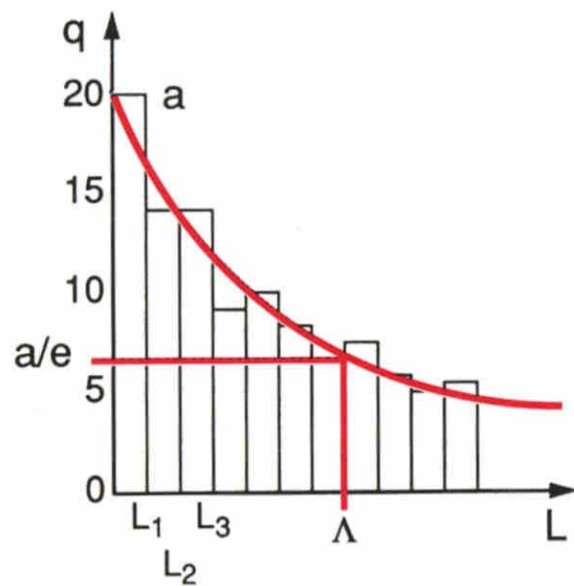
statistische Verteilung von Richtung und Länge der Wegstücke durch Stöße mit anderen Teilchen

Verteilung der Länge L gerade Wegstücke

$$W(L) = a e^{-L / \Lambda} \quad \Lambda = \frac{1}{n\sigma}$$



a)



b)

(a) Statistische Bahn eines Teilchens (Brownsche Bewegung) unter dem Einfluß von Stößen mit Luftmolekülen; (b) Histogramm für die Messung der Längenverteilung zwischen zwei Stößen