

Kinetische Gastheorie

Mikroskopischer Zugang zur Wärmelehre ausgehend von Gesetzen aus der Mechanik.

Ziel: Beschreibung eines Gases mit vielen wechselwirkenden Atomen.

Beschreibung mit Mitteln der Mechanik:

Angabe von Ort und Geschwindigkeit jedes Atoms zu jedem Zeitpunkt.

Problem: Angabe von 10^{23} Variablen notwendig.

Kenntnis über die Bewegung jedes einzelnen Atoms ist nicht notwendig zur Beschreibung des makroskopischen Verhaltens des Gases.

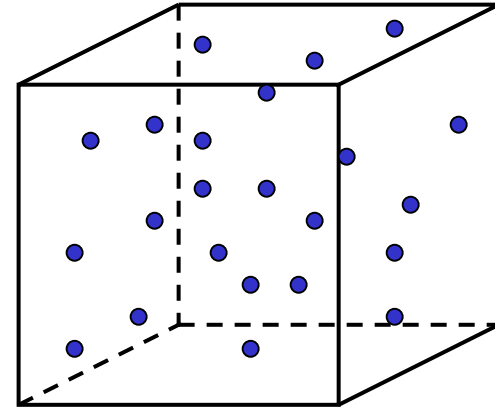
Lösung des Problems:

Einführung von Zustandsvariablen, die den aktuellen Zustand des Gases pauschal beschreiben.

Die Thermodynamik macht Aussagen über die wahrscheinliche zeitliche Entwicklung des Systems ausgedrückt mit den Zustandsvariablen.

Betrachtung eines Gases in einem Volumen V

- Anzahl der Gasatome ist groß.
- Atome machen elastische Stöße untereinander.
- Stoßzeit ist klein gegen Zeit zwischen Stößen.
- Es gilt Energie- und Impulserhaltung beim Stoß.
- Das Eigenvolumen aller Atome ist sehr klein gegen V



Dann nennt man das Gas: Ideales Gas

Bei den Stößen können die Atome Energie und Impuls austauschen.

Unabhängig von den Anfangsbedingungen stellt sich nach einer Zeit eine Geschwindigkeitsverteilung der Atome ein.

Prinzipiell ist jede Verteilung mit vorgegebener Gesamtenergie möglich.

Impuls kann beliebig auf die Wände übertragen werden.

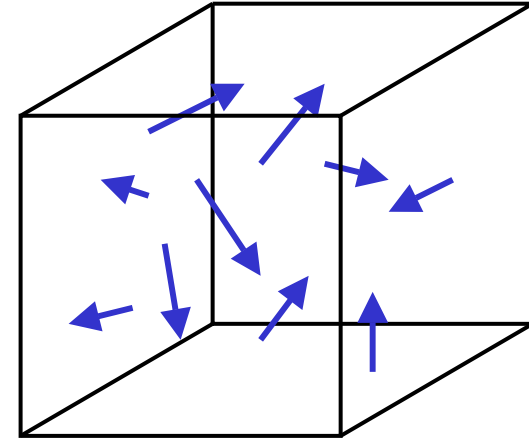
Verschiedene Verteilungen sind aber unterschiedlich wahrscheinlich.

Wahrscheinlichste Geschwindigkeitsverteilung:

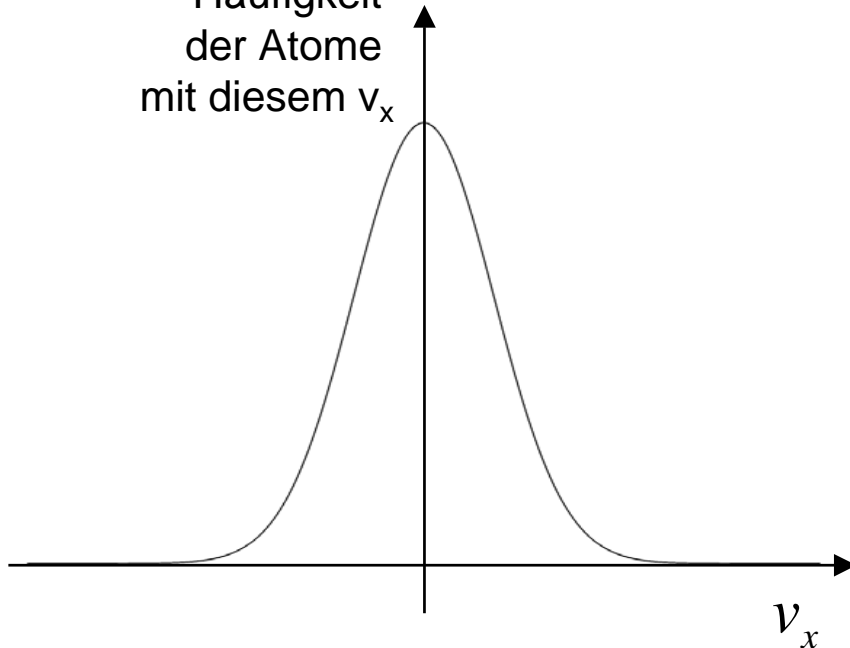
Geschwindigkeit $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$

Jede Richtung ist gleich wahrscheinlich

Es kann gezeigt werden, dass die wahrscheinlichste Verteilung für die x-Komponente der Geschwindigkeit eine Gauß-Verteilung ist.



Häufigkeit
der Atome
mit diesem v_x



Bewegung nach rechts/links ist
gleich wahrscheinlich

$v_x = 0$ kommt am häufigsten vor

Sehr großes v_x ist sehr selten

$$f(v_x) = \sqrt{\frac{\zeta}{\pi}} e^{-\zeta v_x^2}$$

Kleine Abweichungen von der Gauß-Verteilung sind ähnlich wahrscheinlich wie diese wahrscheinlichste Verteilung.

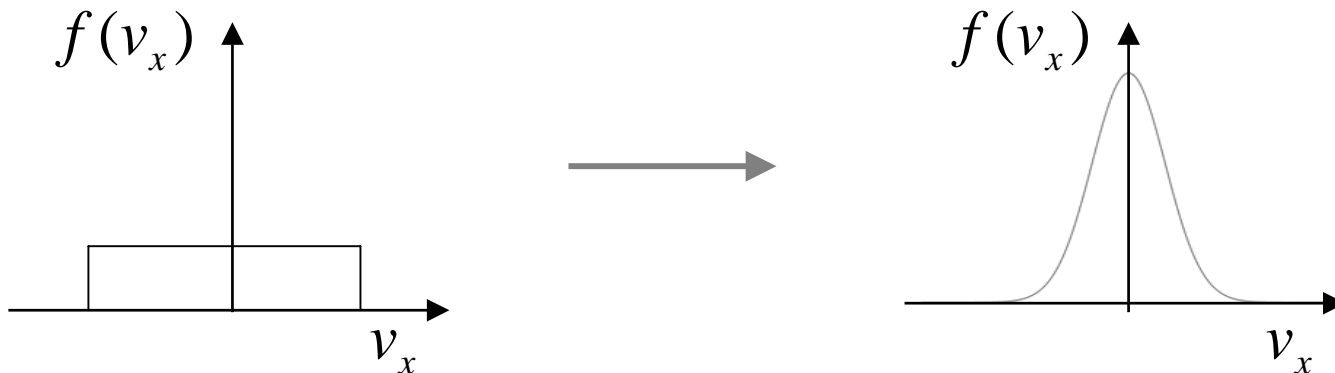
Größere Abweichungen sind unwahrscheinlich

Starke Abweichungen sind extrem unwahrscheinlich

Je größer die Anzahl der Atome umso genauer wird die Gauß-Verteilung realisiert.

Demonstration am Computer:

Start mit unterschiedlichen Geschwindigkeitsverteilungen



Gleiches gilt für die y- und z-Richtung

$$f(v_x) = \sqrt{\frac{\zeta}{\pi}} e^{-\zeta v_x^2} \quad f(v_y) = \sqrt{\frac{\zeta}{\pi}} e^{-\zeta v_y^2} \quad f(v_z) = \sqrt{\frac{\zeta}{\pi}} e^{-\zeta v_z^2}$$

Berechnung der Breite der Verteilung aus einer Energiebetrachtung

Gesamtenergie ist kinetische + potentielle Energie.

Weil bei idealen Gasen die Stoßzeit sehr kurz ist, ist im zeitlichen Mittel nur sehr wenig potentielle Energie gespeichert.

→ Gesamtenergie ist nur kinetische Energie

Energie eines Atoms:

$$E = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

Aus der Gauß-Verteilung berechnet sich das mittlere (durchschnittliche) v_x^2

$$\langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \sqrt{\frac{\zeta}{\pi}} e^{-\zeta v_x^2} dv_x = \frac{1}{2\zeta} \quad (\text{in Integraltafel nachschauen})$$

Das mittlere (durchschnittliche) Betragsquadrat der Geschwindigkeit ist

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = \frac{3}{2\zeta}$$

Die mittlere Energie eines Atoms ist also:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} m \frac{3}{2\zeta}$$

Jetzt definieren wir die Temperatur:

Bei der Temperatur T haben die Atome die mittlere kinetische Energie:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

Mit der Boltzmann-Konstante $k_B = 1.38054 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$

Einheit der Temperatur: Kelvin



Boltzmann, Stefan

Durch Vergleich erhält man

$$\zeta = \frac{m}{2k_B T}$$

Bei der Temperatur T ist die Verteilung von v_x der Atome also

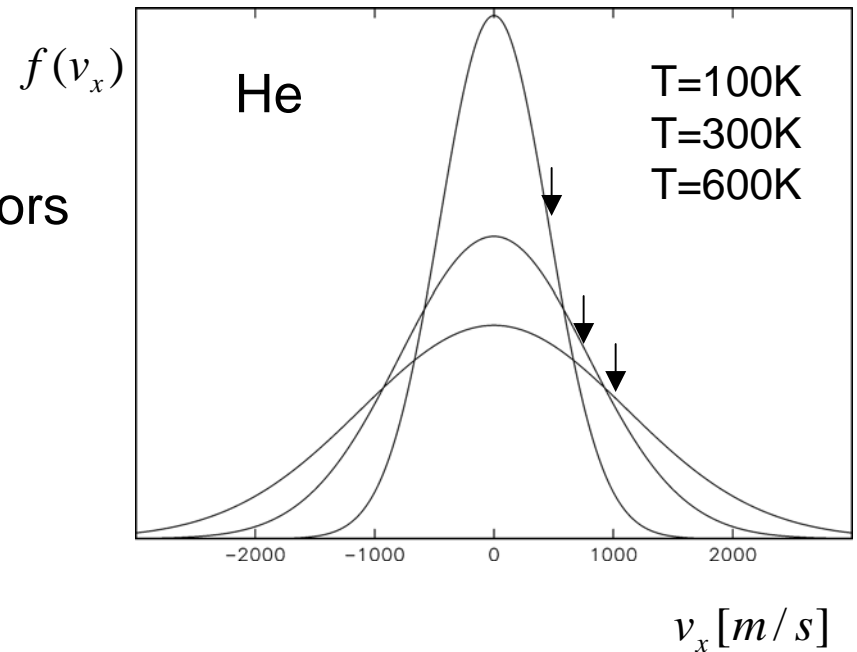
$$f(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-\frac{mv_x^2}{2k_B T}}$$

Die Häufigkeit des Geschwindigkeitsvektors

$\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$ ist

$$F(\vec{v}) = f(v_x) f(v_y) f(v_z)$$

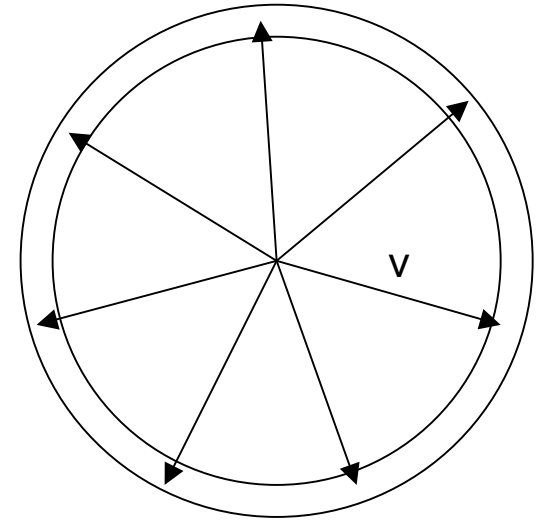
$$= \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$$



$$\sqrt{\langle v_x^2 \rangle} = \begin{array}{ll} 454 \text{ m/s} & \text{bei 100K} \\ 787 \text{ m/s} & \text{bei 300K} \\ 1133 \text{ m/s} & \text{bei 600K} \end{array}$$

Von besonderem Interesse ist aber die Häufigkeit von einem bestimmten Geschwindigkeitsbetrag.

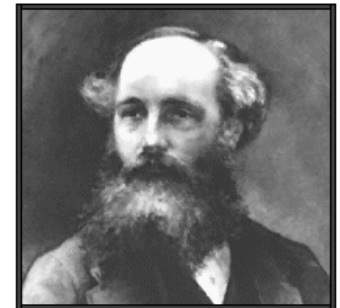
Alle Geschwindigkeitsvektoren, die in der Kugelschale mit Radius v enden, haben den gleichen Betrag.



Das Volumen der Kugelschale ist $4\pi v^2 dv$

Die Häufigkeit der Atome mit Geschwindigkeitsbetrag v

$$\Phi(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} 4\pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$$



Maxwell

Maxwell-Boltzmann Geschwindigkeitsverteilung

Die am häufigsten auftretende Geschwindigkeit ist:

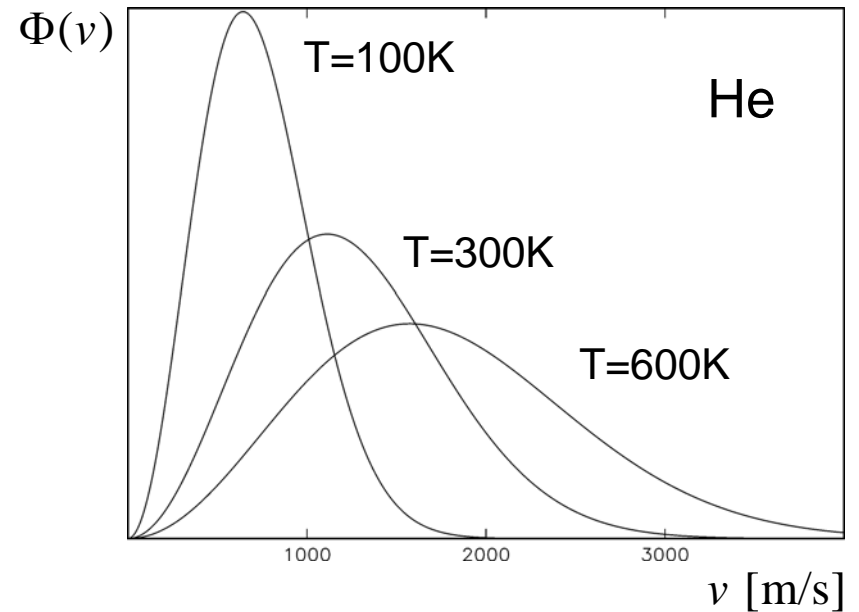
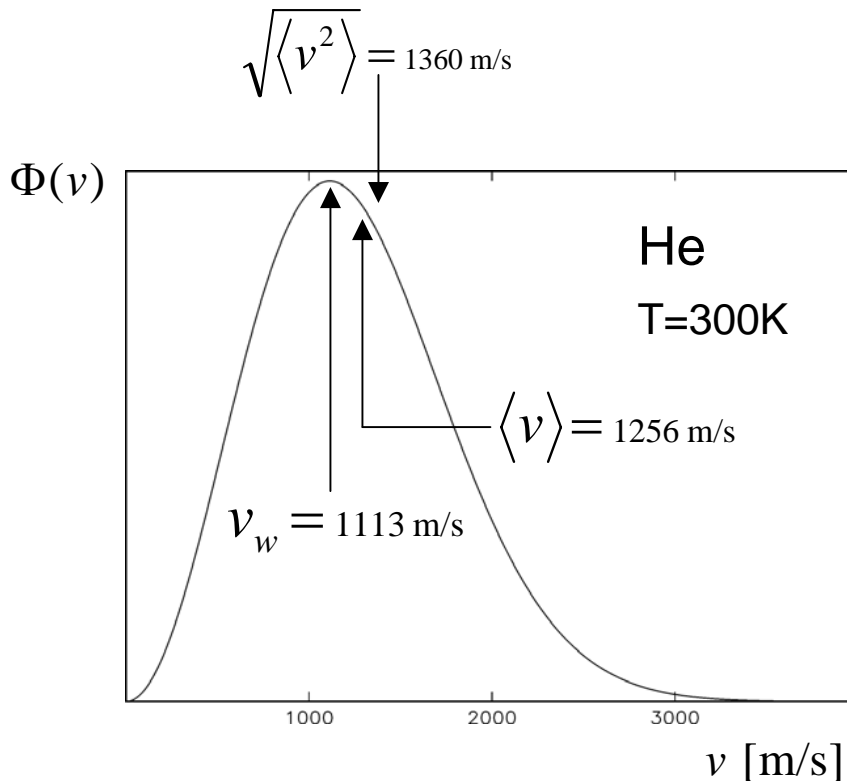
$$v_w = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$$

die mittlere Geschwindigkeit ist:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

Wurzel aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat:

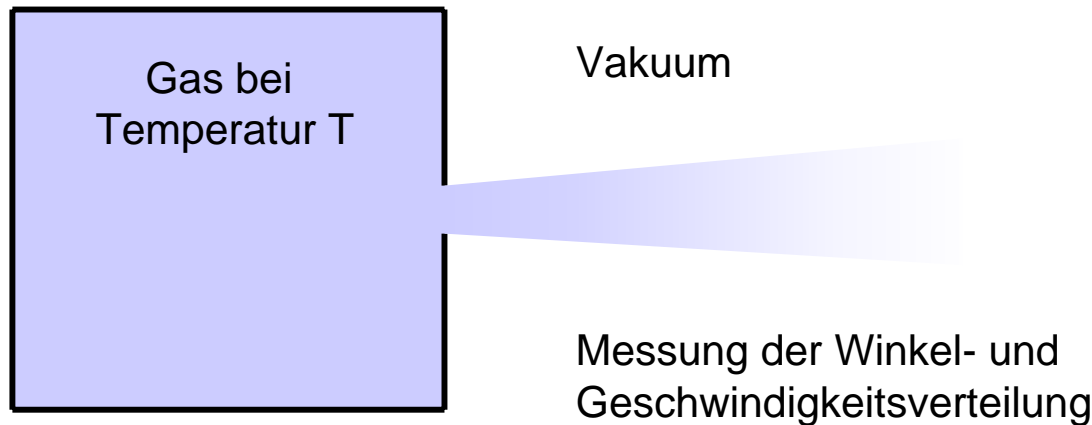
$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$



Von der Temperatur eines Gases kann man erst dann sprechen, wenn es sich der Maxwell-Boltzmann Geschwindigkeitsverteilung angenähert hat.

Dann ist es im Thermodynamischen Gleichgewicht.

Messung der Geschwindigkeitsverteilung in Gasen:



Die Messung ist nicht besonders präzise möglich.

Daher ungeeignet zur direkten Temperaturmessung.

Brownsche Bewegung:

Auch größere Teilchen haben eine mittlere kinetische Energie

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

Ein Teilchen mit 1 μm Durchmesser hat eine Masse von ca. 10^{-15} kg

Damit ergibt sich

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \approx 3 \text{ mm/s}$$

Die Bewegung lässt sich unter dem Mikroskop beobachten.

Druck auf die Außenwände eines Gefäßes mit einem Gas der Temperatur T

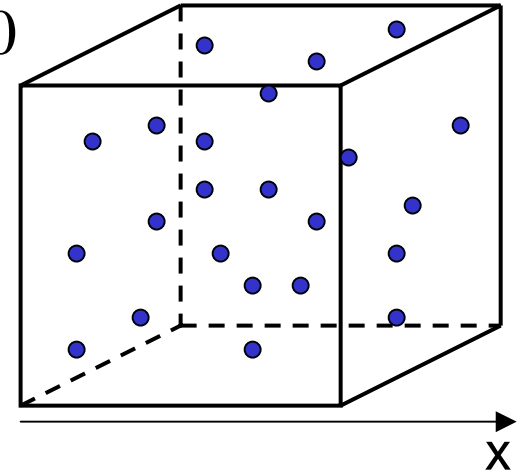
Durch die Reflektion der Atome an Wänden wird Impuls auf die Wand übertragen. Der Impulsübertrag pro Zeit erzeugt eine Kraft auf die Wand.

Auf die rechte Wand (Fläche A) treffen Atome mit $v_x > 0$

In dem Volumen V befinden sich N Atome.

Die Anzahldichte ist dann

$$n = \frac{N}{V}$$

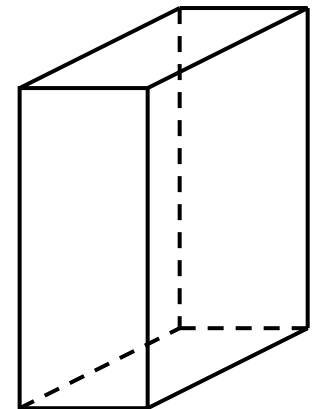


In dem dem Intervall $v_x \dots v_x + dv_x$ befinden sich insgesamt

$$n f(v_x) dv_x V$$

Atome. Auf die rechte Wand treffen pro Δt alle Atome mit der Geschwindigkeit v_x aus dem Volumen

$$n f(v_x) dv_x A v_x \Delta t$$



$$v_x \Delta t$$

Die Atome mit Geschwindigkeit v_x erzeugen einen Impulsübertrag von

$$\underbrace{n f(v_x) dv_x Av_x \Delta t}_{\text{Anzahl}} \cdot \underbrace{2mv_x}_{\text{Impulsübertrag}}$$

Die Kraft auf die Fläche A ist Impulsübertrag pro Δt
(bisher nur durch die Atome mit Geschwindigkeit v_x)

$$dF = n f(v_x) dv_x Av_x 2mv_x$$

Der Druck ist Kraft pro Fläche:

$$dp = 2mn v_x^2 f(v_x) dv_x$$

Der Druck durch alle möglichen Geschwindigkeiten ist:

$$p = 2mn \underbrace{\int_0^{\infty} v_x^2 f(v_x) dv_x}_{\frac{1}{2} \langle v_x^2 \rangle}$$

$\frac{1}{2}$ weil Integral bei 0 startet statt bei $-\infty$

Der Druck auf die rechte Fläche ist also

$$p = m n \langle v_x^2 \rangle$$

wird oft auch geschrieben als

$$p = \frac{1}{3} m n \langle v^2 \rangle$$

In jedem Fall ergibt sich zusammen mit der Definition der Temperatur

$$p = n k_B T$$

Umschreiben der Anzahldichte n auf die Gesamtzahl N der Atome liefert

$$p V = N k_B T$$

Zustandsgleichung idealer Gase

Interessiert man sich nur für die wahrscheinlichen Zustände eines Gases mit N Atomen, dann ist sein Zustand durch die Angabe von Volumen, Druck und Temperatur vollständig bestimmt.

Bei allen anderen (Bewegungs-)Zuständen ist das Gas nicht im thermodynamischen Gleichgewicht.

Überlässt man das Gas ausreichende Zeit sich selbst, geht es ins thermodynamische Gleichgewicht über.

Ein Zustand im thermodynamischen Gleichgewicht ist durch Angabe der Zustandsvariablen Volumen, Druck und Temperatur vollständig bestimmt.

Die Zustandsgleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen den Zustandsvariablen.

Die Zustandsgleichung idealer Gase wird oft auch mit der Stoffmenge anstatt der Teilchenzahl geschrieben.

Definition: Die Stoffmenge (Anzahl der mol eines Stoffes) ist:

$$\nu = \frac{N}{N_A}$$

mit der Avogadro-Konstante: $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$ (= Teilchenzahl pro mol)

Man führt die Gaskonstante R ein:

$$R = N_A k_B$$

$$R = 8.3143 \text{ J / (K mol)}$$

Damit lässt sich die Zustandsgleichung auch schreiben als

$$pV = \nu RT$$

Werden zwei der Zustandsvariablen und die Teilchenzahl festgehalten ist die dritte Zustandsvariable eindeutig bestimmt.

Hält man die Teilchenzahl und eine Zustandsvariable fest, gelten folgende Proportionalitäten:

$$p \propto \frac{1}{V}$$

Gesetz von Boyle-Mariotte (T konstant)

$$p \propto T$$

Gesetz von Gay-Lussac (V konstant)

$$V \propto T$$

Gesetz von Charles (p konstant)

Das Gesetz von Gay-Lussac liefert uns eine Messvorschrift für die Temperatur: Zurückführung der Messung auf mechanische Größen.

Festlegung eines Fixpunktes für die Temperatur:
Der Tripelpunkt von Wasser entspricht einer Temperatur von 273.16 K

Bestimmung der Stoffmenge durch Wiegen
z.B. 4g Helium = 1 mol

Bestimmung des Drucks von ν mol Helium in einem vorgegebenen Volumen bei der Temperatur des Fixpunktes liefert die Gaskonstante:

$$R = \frac{pV}{\nu T}$$

Temperaturänderungen können als Druckänderungen gemessen werden.



Bestimmung weiterer Fixpunkte als Anhaltspunkte zum Eichen von praktischen Thermometern (Internationale Festlegung IST-90):

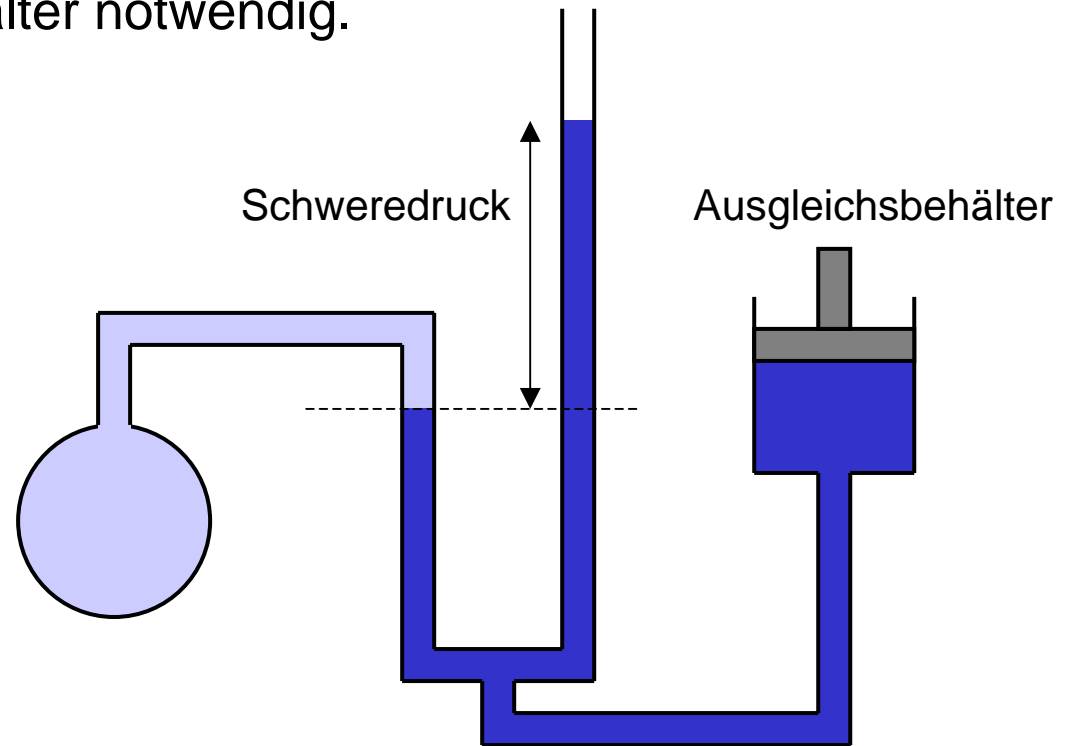
Tripelpunkt von Wasserstoff	13.8033 K	} Gasthermometer	Dampfdruck von Helium
Tripelpunkt von Neon	24.5561 K		
Tripelpunkt von Argon	83.8058 K	} Platin-Widerstandsthermometer	
Tripelpunkt von Quecksilber	234.3156 K		
Tripelpunkt von Wasser	273.1600 K		
Schmelzpunkt von Gallium	302.9146 K		
Erstarrungspunkt von Zinn	505.078 K		
Erstarrungspunkt von Zink	692.677 K		
Erstarrungspunkt von Aluminium	933.473 K		
Erstarrungspunkt von Silber	1234.93 K		Wärmestrahlung

Praktische Thermometer nutzen eine monotone Änderung einer gut messbaren Größe als Funktion von der Temperatur zusammen mit einer Interpolation zwischen den Fixpunkten.

Gasthermometer:

Das Volumen des Gases muss konstant bleiben.

Dafür ist eine Ausgleichsbehälter notwendig.



Probleme sind möglich durch Totvolumen, Ausdehnung des Glaskolbens, Adsorption an der Glaswand, nicht wirklich ideales Gas

Flüssigkeitsthermometer:

Festkörper dehnen sich aus mit steigender Temperatur

Die Ausdehnung ist in recht guter Näherung linear

$$l(T) = l_0(1 + \alpha T)$$

Mit dem linearen Ausdehnungskoeffizienten α

Die Volumenzunahme ist

$$\begin{aligned} V(T) &= l(T)^3 = l_0^3 (1 + \alpha T)^3 \\ &\approx l_0^3 (1 + 3\alpha T) \\ &= V_0(1 + \gamma T) \end{aligned}$$

Mit dem Raumausdehnungskoeffizient $\gamma = 3 \alpha$



<u>Stoff</u>	<u>α [1/K]</u>
Quarzglas	$0.5 \cdot 10^{-6}$
Jenaer Glas	$8.0 \cdot 10^{-6}$
Eisen	$12.0 \cdot 10^{-6}$
Aluminium	$23.8 \cdot 10^{-6}$
Kupfer	$16.7 \cdot 10^{-6}$

<u>Stoff</u>	<u>γ [1/K]</u>
Ethanol	$1.43 \cdot 10^{-3}$
Quecksilber	$0.18 \cdot 10^{-3}$

Widerstandsthermometer:

Metalle leiten elektrischen Strom umso schlechter je höher die Temperatur ist. Ein weit verbreiteter Temperatursensor ist ein dünner Platindraht mit einem elektrischen Widerstand von 100Ω bzw. 1000Ω bei 0°C (PT-100, PT-1000).

Der Widerstand kann elektrisch sehr genau gemessen werden.

Seine monotone Temperaturabhängigkeit wird zwischen den Fixpunkten durch ein Polynom interpoliert.

$$R(T) = R_0 (1 + 0.0039T + 5.77 \cdot 10^{-7} T^2 + \dots)$$

Es ist das Standard-Thermometer für den Temperaturbereich 24K – 1230K

Thermoelemente:

Befinden sich die beiden Kontaktpunkte bei unterschiedlicher Temperatur liegt am Instrument eine Spannung an.

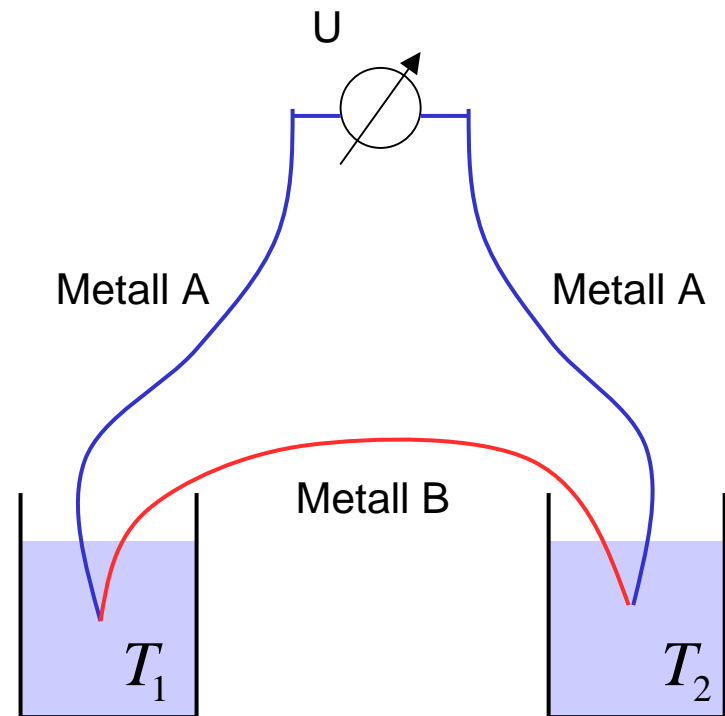
Die Spannung ist in guter Näherung proportional zur Temperaturdifferenz

$$U \propto \Delta T$$

Spannungen liegen im Bereich $\mu\text{V/K}$

Thermoelemente eignen sich besonders zur Messung von Temperaturdifferenzen.

Zur Messung der absoluten Temperatur kann als Bezugspunkt ein Fixpunkt gewählt werden.



Präzisionsmessung der Gaskonstanten

$$R = 8.314472 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (\text{rel. Fehler: } 1.7 \times 10^{-6})$$

Bei niedrigem Druck ist die Schallgeschwindigkeit eines atomaren Gases:

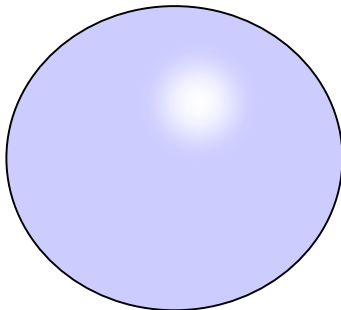
$$v(T) = \sqrt{\frac{5}{3} \frac{R}{m} T} \quad \Rightarrow \quad R = \frac{3}{5} \frac{m v^2}{T}$$

Messung der Schallgeschwindigkeit in Argon mit akustischem Interferometer im Druckbereich 0.1 - 12 bar. Extrapolation nach $p = 0$.

Temperatur $T = 273.16\text{K}$ (Tripelpunkt des Wassers)



Anregung stehender Schallwellen in einem Zylinder.
Anregungsfrequenz 5.6 kHz variable Länge des Zylinders



Anregung der Eigenschwingungen des Argongases
in einer Kugel mit Durchmesser 180mm.
5 Eigenfrequenzen im Bereich 2.4 – 9.5 kHz

Präzisionsmessung der Avogadro-Konstanten:

$$N_A = 6.02214199 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad (\text{rel. Fehler: } 8 \times 10^{-8})$$

1. Messung der Gitterkonstanten von Silizium mittels Röntgenbeugung.

Bestimmung des Abstandes der Atome im Kristallgitter

Unabhängige Bestimmung des Molvolumens.

Aus Molvolumen dividiert durch Volumen eines Atoms im Kristallgitter erhält man die Avogadro-Konstante.

2. Aus der Faradaykonstanten.

Mittels Elektrolyse wird eine bestimmte Stoffmenge umgesetzt

Messung der Ladung = Strom * Zeit

Aus Ladung und Elementarladung erhält man die Anzahl Elektronen mit bekannter Wertigkeit des Stoffes erhält man die Avogadro-Konstante.

Boltzmann-Konstante: $1.3806503 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ (rel. Fehler: 1.7×10^{-6})

$$k_B = \frac{R}{N_A}$$