Karlsruher Institut für Technologie

WS18/19

THERMODYNAMIK UND THEORIE DER WÄRME

VORLESUNG #3

27.09.2018

Prof. Dr. Florian U. Bernlochner | IETP - KIT

ÜBERBLICK ÜBER DIE VORLESUNG

1. Grundbegriffe und Hauptsätze
2. Das ideale Gas
3. **Die kinetische Gastheorie**
4. Transportvorgänge
5. Phänomenologische Thermodynamik
6. Thermodynamische Prozesse
7. Thermodynamische Potentiale
8. Reale Gase
9. Das Plancksche Strahlungsgesetz

2. DAS IDEALE GAS

Zustandsgleichung des idealen Gases

- $P \cdot V = N \cdot k_B \cdot T = n \cdot R \cdot T$ mit k_B der **Boltzmann-Konstante** und $R = k_B \cdot N_A$ der **universellen Gaskonstante**

- Wege in P-V Diagrammen

  $\rightarrow$ Zustandsänderungen: Isobar, Isochor, Isotherm, Adiabatisch

  z.B. Adiabatische Zustandsänderung: $T \cdot V^{\gamma-1}$ bzw. $P \cdot V^{\gamma}$ = konst. mit γ dem Adiabatenexponenten

- Beziehung zwischen den Wärmekapazitäten bei konst. Druck und Volumen: $C_P - C_V = n \cdot R$

- **Reversible Prozesse**: Wenn $T =$ konst. dann muss gelten $Q_{\mathrm{rev}} = -W_{\mathrm{rev}}$

3. DIE KINETISCHE GASTHEORIE

3.1 Grundlagen

In der letzten Vorlesungen haben wir das Verhalten von Gase mithilfe von **makroskopische Variabeln** untersucht: P, V, T

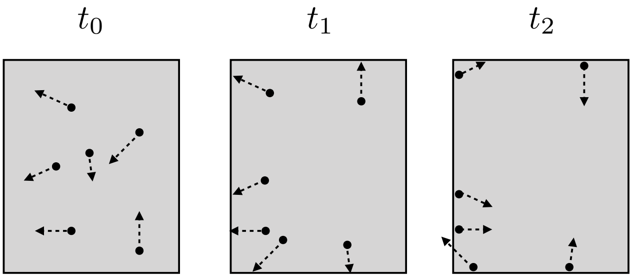
Heute wollen wir uns mit den **mikroskopischen Zustand** von Gasen untersuchen:

- Vgl. Erste Vorlesung: unmöglich alle Moleküle oder Atome eines Gases zu erfassen, denn Gesamtanzahl $N = \mathcal{O}(N_A) = \mathcal{O}(10^{23})$.
- Es ist allerdings möglich etwas über den **mikroskopischen Zustand** eines Systems aus den **Mittelwerten** von z.B. der Geschwindigkeit der Konstituenten eines Gases zu lernen

  $\rightarrow$ **Zentrale Idee der kinetischen Gastheorie**

3. DIE KINETISCHE GASTHEORIE

Nach der **kinetischen Gastheorie** rührt der Druck eines Gases von den Stößen seiner Teilchen auf die Behälterwände her:

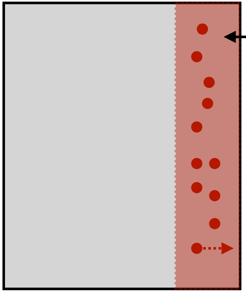


Eigenschaften von Gasen werden auf der Grundlage rein mechanischer Wechselwirkungen zwischen Atomen und Molekülen erklärt.

Druck $P \sim$ Impulsänderung pro Zeiteinheit der Gasmoleküle: $F = \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t} = \dot{p}$

3. DIE KINETISCHE GASTHEORIE

Ziel: Zurückführen von thermodynamische Größen auf Mittelwerte von Teilchenzahlen, Impulsen und kinetischen Energien sehr vieler Teilchen



Wie stark schwankt die Gaskonzentration in einem Teilvolumen?

Wie hängt der Druck vom Impulsübertrag ab?

3. DIE KINETISCHE GASTHEORIE

Näherungen:

- Gas besteht aus einer großen Anzahl Moleküle / Atome welche **elastisch** aufeinander und die Wände **stoßen**.
- Moleküle/Atome haben im Mittel einen Abstand, welcher groß gegenüber ihrem Durchmesser ist und üben aufeinander – außer bei Stößen – keinerlei Kräfte aufeinander aus $\leftrightarrow$ **keine Fernwirkungen**.
- Für die Moleküle/Atome gibt es **keine bevorzugte Position** im Behälter, und **keine bevorzugte Richtung der Geschwindigkeit**.

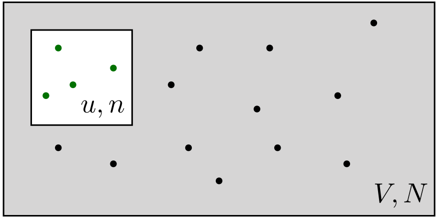
  Gravitation ein Problem?

  $\Rightarrow$ Nein, und wir leiten später her warum (Barometrische Höhenformel)

3. DIE KINETISCHE GASTHEORIE

3.2 Schwankungsbreite der Teilchenzahl

Teilchenzahl n in einem Teilvolumen u des Gesamtvolumen V mit Gesamtteilchenzahl N:



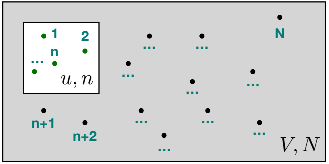
Wie groß ist die **mittlere Zahl** $\overline{n}$ und die **Schwankungsbreite** $\overline{\Delta n}$ der Teilchenzahl im Teilvolumen u?

Wahrscheinlichkeit ein best. Teilchen **in** u zu finden: $p = \frac{u}{V}$

Wahrscheinlichkeit ein best. Teilchen **außerhalb** u zu finden: $q = 1 - p$

3. DIE KINETISCHE GASTHEORIE

Wir nummerieren nun alle Teilchen von $1 \ldots N$:



Die Wahrscheinlichkeit **genau** die Teilchen mit Nummern $1 \ldots n$ in u zu finden ist dann

$$p^n \cdot q^{N-n} = p^n \cdot (1-p)^{N-n}$$

Die Anzahl der Möglichkeiten überhaupt n Teilchen zu finden ist

$$\binom{N}{n} = \frac{N!}{(N-n)!n!}$$

3. DIE KINETISCHE GASTHEORIE

Folgereich ist die Wahrscheinlichkeit genau n Teilchen in u zu finden

$$f(n) = \frac{N!}{(N-n)!n!} p^n \cdot q^{N-n}$$

mit

$$\sum_{n=0}^{N} f(n) = (p+q)^N = 1$$

Im Limit von $n \ll N$ und $u \ll V$ ist p **klein** und es gilt

$$\frac{N!}{(N-n)!} = N(N-1)\cdots(N-n+1) \approx N^n$$

3. DIE KINETISCHE GASTHEORIE

Weiter gilt

$$q^{N-n} = (1-p)^{N-n} \approx (1-p)^N = \left[(1-p)^{1/p}\right]^{pN} \approx e^{-pN}$$

denn $\lim_{p\to 0}(1-p)^{1/p} = \lim_{n\to\infty}\left(1-\frac{1}{n}\right)^n = e^{-1}$.

Aus unserer Wahrscheinlichkeit $f(n)$ wird dann

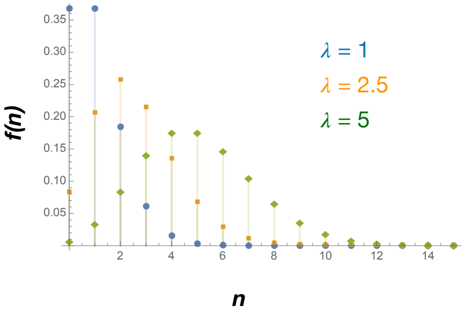
$$f(n) = \frac{(Np)^n}{n!}e^{-Np} = \frac{\lambda^n}{n!}e^{-\lambda}\,.$$

mit $\lambda = Np$. Diese Verteilungsfunktion ist die **Poisson-Verteilung**.

3. DIE KINETISCHE GASTHEORIE

Einschub: Diskrete Wahrscheinlichkeitsverteilungen

Die Poisson-Verteilung ist eine **diskrete Wahrscheinlichkeitsverteilung**



Für solche gilt:

$$\sum_{n=0}^{N} f(n) = 1$$

Summe aller Teilw'schkeiten: 100% bzw. 1

3. DIE KINETISCHE GASTHEORIE

Wir definieren den **Erwartungswert** einer Wahrscheinlichkeitsverteilungen als

$$E[n] = \sum_{n=0}^{N} n\, f(n) = \bar{n}\,.$$

Der Erwartungswert einer Zufallsvariablen beschreibt die Zahl, die die Zufallsvariable im Mittel annimmt.

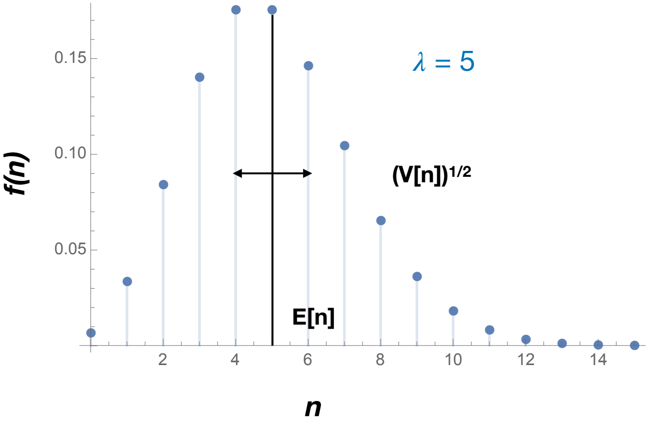
Weiter definieren wir die **Varianz** einer Wahrscheinlichkeitsverteilungen als

$$V[n] = E[(n-\bar{n})^2] = \sum_{n=0}^{N} (n-\bar{n})^2\; f(n) = E[n^2] - (\bar{n})^2 = E[n^2] - (E[n])^2$$

Die Varianz ist ein Maß für die Streuung einer Zufallsvariable um den Erwartungswert und die **Schwankungsbreite** ist $\overline{\Delta n} = \sqrt{V[n]}$

3. DIE KINETISCHE GASTHEORIE

Graphisch:



3. DIE KINETISCHE GASTHEORIE

Mithilfe der Poisson-Verteilung können wir nun relativ einfach die mittlere Zahl $\overline{n}$ und die Schwankungsbreite $\overline{\Delta n}$ bestimmen (mit $N \to \infty$):

$$\overline{n} = \sum_{n=0}^{N} n \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda} = \sum_{n=1}^{N} n \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda} = \sum_{n=1}^{N} \frac{\lambda^n}{(n-1)!} e^{-\lambda} = \lambda e^{-\lambda} \sum_{n=1}^{N} \frac{\lambda^{n-1}}{(n-1)!}$$

$$= \lambda e^{-\lambda} \left(\frac{\lambda^0}{0!} + \frac{\lambda^1}{1!} + \frac{\lambda^2}{2!} + \dots \right) = \lambda e^{-\lambda} e^{\lambda} = \lambda$$

Für die Schwankungsbreite kann man mit einer ähnlichen Rechnung zeigen, dass

$$\left(\overline{\Delta n}\right)^2 = (\overline{n})^2 - \overline{n^2} = \lambda \,.$$

3. DIE KINETISCHE GASTHEORIE

Damit ergibt sich für die relative Schwankung

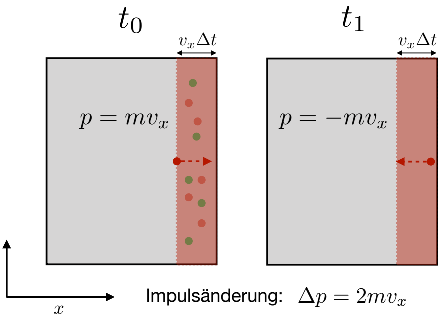
$$\boxed{\frac{\overline{\Delta n}}{\overline{n}} = \frac{\sqrt{\overline{n}}}{\overline{n}} = \frac{1}{\sqrt{\overline{n}}} \to 0 \quad \text{für} \quad \overline{n} \to \infty}$$

Für sehr große Mittelwerte oder Teilchenzahlen kann die **Schwankung praktisch vernachlässigt** werden.

3.3 Ableitung des allgemeinen Gasgesetzes aus der Mechanik

Gedankenexperiment: Moleküle mit Impuls $p = mv_x$ treffen elastisch auf eine Wand

3. DIE KINETISCHE GASTHEORIE



Impulsänderung: $\Delta p = 2mv_x$

● = sich nach rechts bewegendes Molekül
● = sich nach links bewegendes Molekül

- Impulsänderung für ein einzelnes Molekül mit v_x: $\Delta p = 2mv_x$
- Wieviele Moleküle treffen im Intervall Δt auf die Wand?

$\rightarrow$ Alle Moleküle mit maximalem Abstand $v_x \Delta t$ welche sich nach rechts bewegen

Mittlere Anzahl: $\frac{1}{2}\overline{n} \mathrel{\widehat{=}} \frac{1}{2} \times \frac{N}{V} \times v_x \Delta t\, A$

mit N der Gesamtanzahl in einem Volumen V und A der Fläche der Wand. Der **Faktor** $\frac{1}{2}$ ergibt sich daher, dass sich im Mittel nur die Hälfte der Moleküle nach rechts bewegen.

3. DIE KINETISCHE GASTHEORIE

Wir können nun die **gesamte Impulsänderung** Δp aller Gasmoleküle im Zeitintervall Δt bestimmen:

$$\Delta p = \frac{1}{2}\frac{N}{V}(v_x \,\Delta t\, A) \times 2m\, v_x = \frac{N}{V}\, m\, v_x^2\, \Delta t\, A\,.$$

Die **Kraft**, welche die Moleküle auf die Wand ausüben ist gleich dieser **Impulsänderung pro Zeitintervall**: $F = \Delta p / \Delta t$.

Es folgt für den Druck P:

$$P = \frac{F}{A} = \frac{1}{A}\frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{N}{V}\, m\, v_x^2$$

oder $P\, V = N\, m\, v_x^2$.

3. DIE KINETISCHE GASTHEORIE

Nun müssen wir berücksichtigen, dass nicht alle Moleküle dieselbe Geschwindigkeit haben.

Wir ersetzen deshalb v_x^2 durch den Mittelwert $\langle v_x^2 \rangle$ und führen gleich die mittlere kinetische Energie als $\langle \frac{1}{2} m v_x^2 \rangle$ ein:

$$PV = 2N \langle \frac{1}{2} m v_x^2 \rangle \stackrel{!}{=} N k_B T$$

Und es gilt

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

i.e. die **mittlere kinetische Energie** in Richtung der **x-Achse** ist gleich $\frac{1}{2} k_B T$.

3. DIE KINETISCHE GASTHEORIE

Natürlich ist die x-Richtung in keiner Weise bevorzugt und es ist im Mittel

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

und

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = 3\langle v_x^2 \rangle$$

Mit $\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3}\langle v^2 \rangle$ folgt für die **mittlere kinetische Energie der Moleküle**

$$\langle E_{\mathrm{kin}} \rangle = \langle \frac{1}{2} m\, v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T\,.$$

Die **gesamte Translationsenergie** von n mol eines Gases mit N Molekülen ist dann

$$E_{\mathrm{kin}} = N \langle \frac{1}{2} m\, v^2 \rangle = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n\, R\, T\,.$$

3. DIE KINETISCHE GASTHEORIE

Mit Hilfe dieses Ergebnisse können wir die **Grössenordnung der Molekülgeschwindigkeit** eines Gases mit Molekülen der Masse m abschätzen :

Der Mittelwert von v^2 ist

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m} = \frac{3N_A\, k_B\, T}{N_a m} = \frac{3R\, T}{m_u} \, ,$$

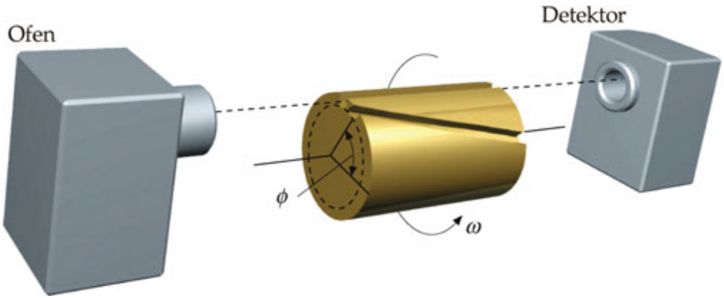
mit der molaren Masse m_u.

3. DIE KINETISCHE GASTHEORIE

3.4 Geschwindigkeitsverteilung von Molekülen

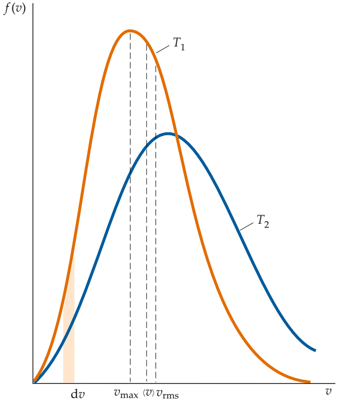
Wie schon angedeutet: nicht alle Moleküle in einem Gas haben dieselbe Geschwindigkeit. Wie schaut die Geschwindigkeitsverteilung aus?

Schema einer Apparatur zur Ermittlung der Geschwindigkeitsverteilung:



3. DIE KINETISCHE GASTHEORIE

Verteilungen der Molekülgeschwindigkeiten eines Gases bei zwei Temperaturen $T_2 > T_1$



S

Kontinuierliche Wsch'keitsverteilungen:

- Wahrscheinlichkeitsdichte: $f(v)$
- Wahrscheinlichkeit Moleküle in einem Intervall $[v, v + \mathrm{d}v]$ zu observieren: $f(v)\,\mathrm{d}v$
- Wahrscheinlichkeit Moleküle zwischen v_1 und v_2 zu observieren: $\int_{v_1}^{v_2} f(v)\,\mathrm{d}v$
- Normierung: $\int_0^{\infty} f(v)\,\mathrm{d}v = 1$

3. DIE KINETISCHE GASTHEORIE

Wir leiten nun die Verteilungen der Molekülgeschwindigkeiten eines idealen Gases her. Annahmen:

- Die drei Komponenten der Geschwindigkeit $v_x,\ v_y,\ v_z$ sind **voneinander unabhängig**
- Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Molekül eine Geschwindigkeit zwischen $v = (v_x, v_y, v_z)$ und $(v_x, v_y, v_z) + (\mathrm{d}v_x, \mathrm{d}v_y, \mathrm{d}v_z)$ ist gleich dem Produkt der einzelnen Wahrscheinlichkeiten $f(v_i)\,\mathrm{d}v_i$:

$$F(v)\,\mathrm{d}v = f(v_x)\,f(v_y)\,f(v_z)\,\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z$$

  wobei $\mathrm{d}v = (\mathrm{d}v_x, \mathrm{d}v_y, \mathrm{d}v_z)$
- Die Geschwindigkeitsverteilung soll weiter **raumsymmetrisch** sein

  Richtung des Vektors v kann nicht Ausschlaggebend sein, nur der Betrag bzw. das Betragsquadrat $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$

3. DIE KINETISCHE GASTHEORIE

Durch die Raumsymmetrie ergibt sich

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

Diese Gleichung kann durch eine **Exponentialfunktion** erfüllt werden, denn es ist $e^{x+y+z} = e^x e^y e^z$.

Wir können deshalb schreiben

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

wobei wir a und b noch bestimmen müssen. Die Lösung erfüllt unsere Bedingung

$$f(v_x)\, f(v_y)\, f(v_z) = a^3\, e^{\pm b\left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2\right)} = F(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\,.$$

3. DIE KINETISCHE GASTHEORIE

Die **Zweideutigkeit des Vorzeichens** ist schnell beseitigt: die Wahrscheinlichkeit darf nicht ins unendliche wachsen, denn es muss gelten

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(v_x)\,\mathrm{d}v_x = 1\,,$$

und es kommt nur das negative Vorzeichen in Frage. Die obige Gleichung erlaubt uns auch a zu bestimmen:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(v_x)\,\mathrm{d}v_x = a\int_{-\infty}^{\infty} e^{-b\,v_x^2}\,\mathrm{d}v_x = a\sqrt{\frac{\pi}{b}} = 1\,,$$

und es folgt $a = \sqrt{b/\pi}$.

Hier haben wir $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2}\,\mathrm{d}x = \sqrt{\pi}$ bzw. $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-bx^2}\,\mathrm{d}x = \sqrt{\pi/b}$ benutzt.

3. DIE KINETISCHE GASTHEORIE

Die Größe b bestimmen wir über den **Mittelwert** von v_x^2 : $\langle v_x^2 \rangle$

$$\langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2\, f(v_x)\, \mathrm{d}v_x = (b/\pi)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2\, e^{-b\, v_x^2}\, \mathrm{d}v_x\,.$$

Das **Integral** ergibt $\frac{1}{2}\sqrt{\pi/b^3}$ und wir erhalten

$$\langle v_x^2 \rangle = (b/\pi)^{1/2}\, \frac{1}{2} \left(\pi/b^3\right)^{1/2} = \frac{1}{2b}\,.$$

Wir kennen bereits $\langle v_x^2 \rangle$, denn es ist ja

$$\frac{1}{2}\, m\langle v^2 \rangle = \frac{1}{2}\, m\langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle = E_{\mathrm{kin}}\,.$$

Da im Mittel die Beiträge bzgl. x, y, z gleich sind: $\frac{1}{2}\, m\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} E_{\mathrm{kin}} = \frac{1}{2} k_B\, T$.

3. DIE KINETISCHE GASTHEORIE

D.h. es ist $\langle v_x^2 \rangle = k_B T / m$. Man nennt diese Beziehung das **Gleichverteilungsgesetz**.

Nach Einsetzen in die vorherige Gleichung $\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{2} b$ erhalten wir

$$b = \frac{m}{2 k_B T} \, ,$$

und die vollständige Formel für die Verteilung der Geschwindigkeitskomponenten lautet

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

Man nennt diese Gleichung die **Maxwell-Boltzmann-Verteilung** der Molekülgeschwindigkeiten.

3. DIE KINETISCHE GASTHEORIE

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Molekül eine Geschwindigkeit zwischen $v = (v_x, v_y, v_z)$ und $(v_x, v_y, v_z) + (dv_x, dv_y, dv_z)$ zu finden ist nun

$$F(v)\,dv = f(v_x)\,f(v_y)\,f(v_z)\,dv_x dv_y dv_z = \left(\frac{m}{2\pi\,k_B\,T}\right)^{3/2} e^{-m\,v^2/(2k_B T)}\,dv_x\,dv_y\,dv_z\,.$$

Wir müssen noch das **Volumenelement** $dv_x dv_y dv_z$, was einem Quader mit Seitenlänge dv_x, dv_y und dv_z entspricht, in ein Volumenelement umrechnen, welches **nur** von v abhängt.

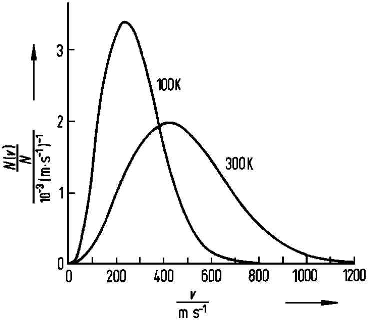
Dies ist einfach die Kugelschale $4\pi v^2$ mit Radius v und Dicke dv:

$$4\pi v^2\,dv = dv_x dv_y dv_z$$

3. DIE KINETISCHE GASTHEORIE

Und wir erhalten die sog. **Maxwell-Verteilung** der Molekülgeschwindigkeiten:

$$F(v)\,\mathrm{d}v = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi\, k_B\, T}\right)^{3/2} v^2\, e^{-m\,v^2/(2k_B T)}\,\mathrm{d}v\,.$$



- Maxwell-Geschwindigkeitsverteilung für $T = 100$ K und 300 K.

$\rightarrow$ Verteilung wird breiter je höher T

- Wahrscheinlichste Geschwindigkeit: Mode v_m

$\rightarrow$ $\mathrm{d}F(v)/\mathrm{d}v = 0$ ergibt $v_m = \sqrt{2k_B T/m}$

Sie unterscheidet sich von der mittleren Geschwindigkeit $\langle v \rangle$

3. DIE KINETISCHE GASTHEORIE

Die **mittlere Geschwindigkeit** können wir bestimmen, in dem wir das Integral

$$\int_0^\infty v\,F(v)\,\mathrm{d}v$$

auswerten. Man erhält

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

Bei leichteren Teilchen sind die mittleren Geschwindigkeiten größer als bei schweren Teilchen. Z.B. bei 25 °C und in m/s:

Teilchenart	$\langle v \rangle$	v_m	$\langle v^2 \rangle^{1/2}$
He	1256	1113	1363
N_2	475	421	516
CO_2	379	336	411
C_6H_6	284	252	308

3. DIE KINETISCHE GASTHEORIE

3.5 Energieverteilung von Molekülen

Verwandte Frage: Was ist die Verteilung der kinetischen Energie im thermischen Gleichgewicht?

Diese kann direkt aus der Geschwindigkeitsverteilung $F(v)$ hergeleitet werden: Mit $E = E_{\mathrm{kin}}$ erhalten wir

$$E = \frac{1}{2}mv^2 \to v = (2E/m)^{1/2} \qquad \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}v} = mv \to \mathrm{d}v = \frac{\mathrm{d}E}{mv} = \frac{\mathrm{d}E}{(2mE)^{1/2}}$$

und die Wahrscheinlichkeitsdichte $\times$ $\mathrm{d}E$ der **kinetischen Energieverteilung** ist

$$p(E)\,\mathrm{d}E = \frac{2\pi}{(\pi\, k_B\, T)^{3/2}} \sqrt{E}\, e^{-E/(kT)}\, \mathrm{d}E$$

3. DIE KINETISCHE GASTHEORIE

Alternative Herleitung:

- Die Wahrscheinlichkeitsdichte $p(E)$ für einen Zustand hängt nur von dessen Energie E ab.

  Die Wahrscheinlichkeit ein Molekül mit Energie $[E, E + \mathrm{d}E]$ zu finden ist dann: $p(E) \cdot \mathrm{d}E$

- Die Gesamtwahrscheinlichkeitsverteilung p_g zwei Moleküle der Energien E_1 und E_2 (mit Wahrscheinlichkeitsdichten $p(E_1)$ und $p(E_2)$) zu finden ist

$$p_g(E = E_1 + E_2) = p(E_1) \cdot p(E_2) \,.$$

und nur eine Funktion der Gesamtenergie $E = E_1 + E_2$.

$\rightarrow$ Gleichheitszeichen gilt, da die Teilchen unabhängig voneinander sind.

3. DIE KINETISCHE GASTHEORIE

Es ist nun

$$\frac{\mathrm{d}p_g}{\mathrm{d}E_1} = \frac{\mathrm{d}\,(p(E_1))}{\mathrm{d}E_1}\,p(E_2) = \frac{\mathrm{d}p_g}{\mathrm{d}E}\,\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}E_1} = \frac{\mathrm{d}p_g}{\mathrm{d}E}$$

denn $\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}E_1} = \frac{\mathrm{d}(E_1+E_1)}{\mathrm{d}E_1} = 1$. **Dividieren** wir durch $p_g(E)$ erhalten wir

$$\frac{1}{p_g(E)}\,\frac{\mathrm{d}p_g}{\mathrm{d}E} = \frac{1}{p(E_1)p(E_2)}\,\frac{\mathrm{d}\,(p(E_1))}{\mathrm{d}E_1}\,p(E_2) = \frac{1}{p(E_1)}\,\frac{\mathrm{d}\,(p(E_1))}{\mathrm{d}E_1}$$

Aber **entsprechend gilt** auch für $E_1 \leftrightarrow E_2$

$$\frac{1}{p_g(E)}\,\frac{\mathrm{d}p_g}{\mathrm{d}E} = \frac{1}{p(E_2)}\,\frac{\mathrm{d}\,(p(E_2))}{\mathrm{d}E_2} \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{p(E_1)}\,\frac{\mathrm{d}\,(p(E_1))}{\mathrm{d}E_1} = \frac{1}{p(E_2)}\,\frac{\mathrm{d}\,(p(E_2))}{\mathrm{d}E_2} = \beta$$

mit β unabhängig von E , i.e. $\beta =$ **konstant**

3. DIE KINETISCHE GASTHEORIE

Dies führt uns zu

$$\frac{1}{p(E)}\,\mathrm{d}\left(p(E)\right) = \beta\,\mathrm{d}E\,. \tag{1}$$

Integration ergibt

$$\ln p = \beta\,E + c \tag{2}$$

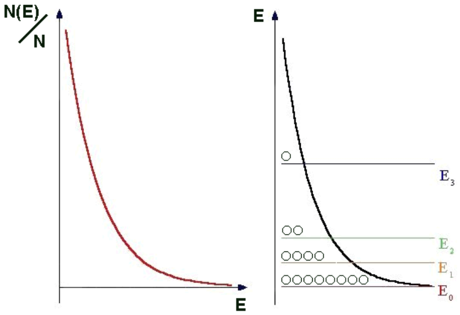
mit c der Integrationskonstante. Es folgt

$$p(E) = \alpha\,e^{\beta E} \propto e^{\beta E} = e^{-E/(k_B T)} \tag{3}$$

wobei $\alpha = e^c$ und wir $\beta = -1/(k_B T)$ eingesetzt haben. Die Unbekannten α und β bestimmt man mit den Randbedingungen:

$$\int_0^\infty p(E)\,\mathrm{d}E = 1\,, \qquad \langle E_{\mathrm{kin}}\rangle = \frac{3}{2}k_B T = \int_0^\infty E\,p(E)\,\mathrm{d}E\,.$$

3. DIE KINETISCHE GASTHEORIE



- **Wahrscheinlichkeitsverteilung** Teilchen bei einer Energie E zu finden
- **Besetzungszahl** N ist bei niedrigen Energien am höchsten und nimmt exponentiell ab

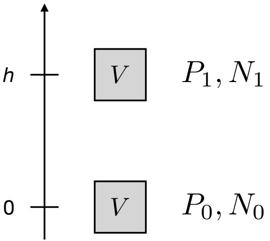
Die Beziehung $N_i \sim e^{-\frac{E_i}{k_B T}}$ nennt man den **Boltzmann-Faktor**. Insbesondere gilt

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-\frac{E_1 - E_0}{k_B T}} .$$

3. DIE KINETISCHE GASTHEORIE

3.5 Barometrische Höhenformel

Der Boltzmann-Faktor kann auch angewendet werden auf Moleküle in einem Potential:



- Gas im **Gravitationspotential** bei $T = \text{konst}$ und bezüglich $V = \text{konst}$.
- Für die Verteilungsfunktion p bzgl. der Ortskoordinate z gilt

$$p(z)\,\mathrm{d}z \propto e^{-\frac{E_{\mathrm{pot}}}{k_B T}}\,\mathrm{d}z = e^{-\frac{mgz}{k_B T}}\,\mathrm{d}z$$

und daher folgt (aus $PV = Nk_B T$)

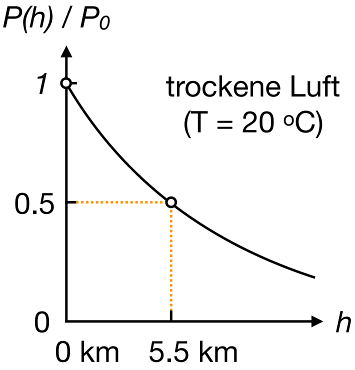
$$\frac{p(h)}{p(0)} = \frac{N_1}{N_0} = \frac{P_1}{P_0} = e^{-\frac{m\,g\,h}{k_B T}}$$

3. DIE KINETISCHE GASTHEORIE

Für den Exponenten erhalten wir mit $P_0 V = N_0 k_B T$

$$\frac{m\,g\,h}{k_B T} = \frac{N_0 m}{V}\,\frac{g\,h}{P_0} = \frac{\rho_0\,g\,h}{P_0}$$

mit der Massendichte $\rho_0 = N_0 m / V$ bei $h = z = 0$.



Barometrische Höhenformel:

$$\boxed{P(h) = P_0\, e^{-\frac{\rho_0\,g\,h}{P_0}}}$$

- Beispiel: trockene Luft auf Meereshöhe mit Druck P_0 versus bei 5.5 km Höhe $\rightarrow$ $P(h) = 0.5\,P_0$
- Beispiel: Behälter mit trockener Luft und Druck $P_0 = 3$ bar, Höhe 1 m $\rightarrow$ $P(h) = 0.999958\,P_0 \approx P_0$

3. DIE KINETISCHE GASTHEORIE

3.6 Mittlere freie Weglänge

Endliche Größe von Moleküle führt zu einer Stoßrate eines Moleküls mit anderen Gasmolekülen.

Mit Hilfe einfacher statistischen Betrachtungen bestimmen wir die mittlere freie Weglänge zwischen zwei Stößen.

Annahmen:

- Betrachten **gleichartige Moleküle** und idealisieren sie als **Kugeln** mit Durchmesser d
- **Wirkungsquerschnitt**: $\sigma = \pi\, d^2$

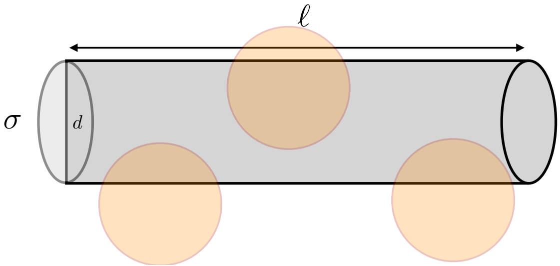
  Bewegt sich ein Molekül um eine Strecke ℓ weiter, dann überstreicht es ein Zylindervolumen

$$V_z = \sigma\, \ell$$

3. DIE KINETISCHE GASTHEORIE

Die Zahl der Moleküle N_z in diesem Volumen im Verhältnis zur Gesamtzahl N ist

$$\frac{N_z}{N} = \frac{V_z}{V} \Rightarrow N_z = \frac{N}{V}\,\sigma\,\ell$$



Wird die Zahl $N_z \approx 1$, dann findet im Mittel ein Stoß statt: $\frac{N}{V}\,\sigma\,\ell = 1 \Rightarrow \ell = \frac{1}{\frac{N}{V}\,\sigma}$

3. DIE KINETISCHE GASTHEORIE

Problem: Diese Herleitung nimmt an, dass die Gasmoleküle mit denen wir kollidieren in Ruhe sind.

Die mittlere relative Geschwindigkeit ist $\langle v_{\mathrm{rel}} \rangle = \sqrt{2} \langle v \rangle$ und das effektive Volumen des Zylinders ist

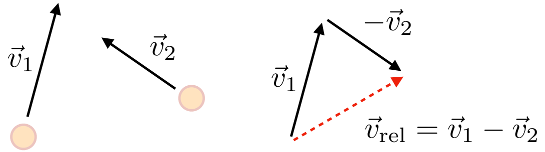
$$\pi d^2 \sqrt{2} \, \langle v \rangle \, t$$

und wir erhalten für die **mittlere freie Weglänge**:

$$\boxed{\ell = \frac{1}{\sqrt{2} \frac{N}{V} \sigma} \, , \qquad \sigma = \pi \, d^2}$$

3. DIE KINETISCHE GASTHEORIE

Mittlere relative Geschwindigkeit: $\langle v_{\mathrm{rel}} \rangle = \sqrt{2} \langle v \rangle$



$$v_{\mathrm{rel}} = \sqrt{(\vec{v}_1 - \vec{v}_2) \cdot (\vec{v}_1 - \vec{v}_2)} = \sqrt{\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_1 - 2\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 + \vec{v}_2 \cdot \vec{v}_2}$$

Für den Mittelwert finden wir wenn v_1 und v_2 unabhängig sind

$$\langle v_{\mathrm{rel}} \rangle = \sqrt{\langle \vec{v}_1 \cdot \vec{v}_1 \rangle - 2\langle \vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 \rangle + \langle \vec{v}_2 \cdot \vec{v}_2 \rangle} = \sqrt{\langle v_1^2 \rangle + \langle v_2^2 \rangle} = \sqrt{2} \langle v \rangle$$

wobei wir $\langle \vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 \rangle = 0$ (unabhängig!) und $\langle v_1^2 \rangle = \langle v_2^2 \rangle$ benutzt haben.

3. DIE KINETISCHE GASTHEORIE

Verständnisfragen: (Diskutieren Sie mit ihrem Sitznachbarn)

- Was ist die Kernaussage der kinetischen Gastheorie? Was ist der Zusammenhang zwischen mittlerer kinetischer Energie eines Moleküles und der Temperatur eines Gases?
- Was ist die Definition des Erwartungswertes einer Wahrscheinlichkeitsverteilung oder -dichte? Was ist die Mode?
- Wie haben wir die Zweideutigkeit des Vorzeichens des Lösungsansatzes $f(v_x) = a\,e^{\pm b v_x^2}$ aufgelöst? Wie haben wir die Unbekannten a und b in $f(v_x)$ bestimmt?
- Was sagt der Boltzmann-Faktor aus? In welcher Beziehung steht er mit der Barometrische Höhenformel?
- Was ist die mittlere freie Weglänge von Kohlenmonoxid in Luft? Nehmen sie an, dass CO eine molare Masse von 28g/mol hat. Temperatur: 300 K und Luftdruck $P = 1$ bar. Der Durchmesser von Luft und CO sei $d = 3.75 \times 10^{-10}$ m. Was ist die Zeit zwischen zwei Stößen?