Kinetische Gastheorie

In der **kinetischen Gastheorie** sind die Gasteilchen

- massebehaftet
- kugelförmig mit Durchmesser d (mit Ausdehnung)
- haben keine Wechselwirkungen, außer elastische Stöße
- alle Energie liegt als kinetische Energie der Teilchen vor
- keine Bewegungsrichtung ist bevorzugt (isotrop)

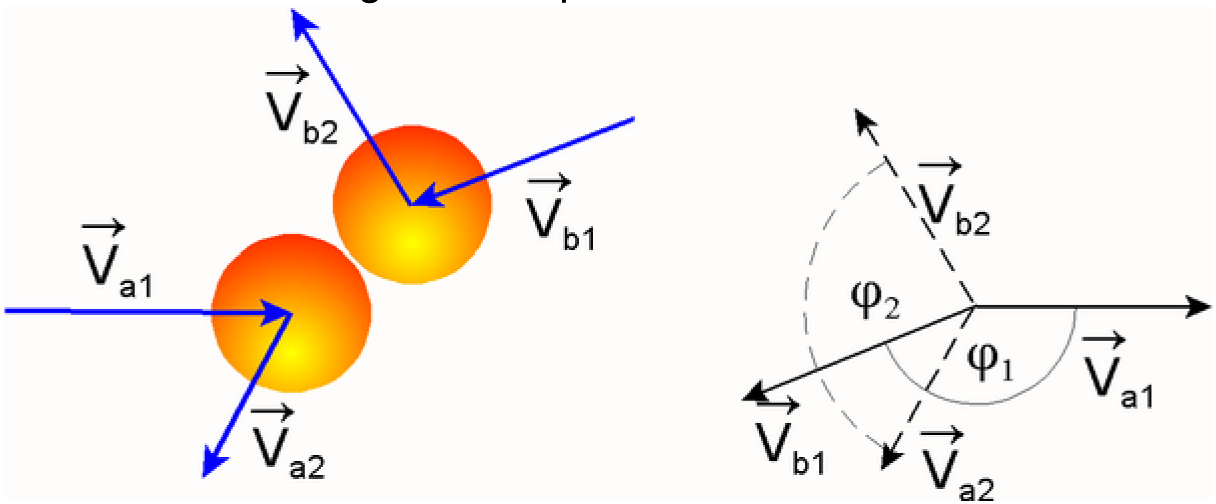
Es wird weiter angenommen, dass die Teilchen stark verdünnt vorliegen, dass also der Durchmesser d klein ist gegen die freie Weglänge, d.h. die zurückgelegte Distanz zwischen zwei Stößen. Das bedeutet, dass ausschließlich Zweierstöße zu betrachten sind.

Die Stöße sind Elastische Stöße, d.h. Impuls und Energie bleiben erhalten.

Die Bindung der Energie des Gases an die Gasteilchen erfolgt in der kinetischen Gastheorie erstmals explizit. Keine andere Energieform (z.B. Anziehung) außer der kinetischen Energie der Teilchen wird angenommen/zugelassen.

Geschwindigkeitsverteilung von Gasteilchen

Beim elastischen Stoß bleiben Energie und Impuls erhalten.



Zwei Teilchen der Masse m führen einen elastischen Stoß aus mit den Geschwindigkeitsvektoren $\vec{v}_{a1}$ und $\vec{v}_{b1}$ vor dem Stoß und $\vec{v}_{a2}$ und $\vec{v}_{b2}$ nach dem Stoß. Die Winkel zwischen $\vec{v}_{a1}$ und $\vec{v}_{b1}$ und $\vec{v}_{a2}$ und $\vec{v}_{b2}$ sind φ_1 und φ_2.

Aus der Energieerhaltung folgt:

$$E = E_{kin} = \frac{1}{2} m\, v_{a1}^2 + \frac{1}{2} m\, v_{b1}^2 = \frac{1}{2} m\, v_{a2}^2 + \frac{1}{2} m\, v_{b2}^2$$

$$v_{a1}^2 + v_{b1}^2 = v_{a2}^2 + v_{b2}^2$$

Aus der Impulserhaltung folgt:

$$\vec{p} = m\vec{v}_{a1} + m\vec{v}_{b1} = m\vec{v}_{a2} + m\vec{v}_{b2}$$

$$\vec{v}_{a1} + \vec{v}_{b1} = \vec{v}_{a2} + \vec{v}_{b2}$$

$$\vec{v}_{a1}^{\,2} + \vec{v}_{b1}^{\,2} + 2\vec{v}_{a1}\vec{v}_{b1} = \vec{v}_{a2}^{\,2} + \vec{v}_{b2}^{\,2} + 2\vec{v}_{a2}\vec{v}_{b2}$$

$$wegen\ \vec{v}_{a1}^{\,2} + \vec{v}_{b1}^{\,2} = \vec{v}_{a2}^{\,2} + \vec{v}_{b2}^{\,2}$$

$$v_{a1}v_{b1}\cos\varphi_1 = v_{a2}v_{b2}\cos\varphi_2$$

Betrachten wir den Spezialfall, dass $v_{a1} = v_{b1} = 1$ (die beiden Teilchen besitzen vor dem Stoß die gleiche Geschwindigkeit, die wir o.E.d.A. gleich 1 setzen). Selbst dann ergeben sich unendlich viele Möglichkeiten für die Geschwindigkeiten und den Winkel nach dem Stoß in Abhängigkeit des Überlappungsgrades bei dem Stoß.

Es kommt also während des elastischen Stoßes zur Änderung der Geschwindigkeiten (und damit der kinetischen Energien) und der Richtungen (und damit der Impulse) der Teilchen.

Es kann also **keinesfalls eine Gleichverteilung der Gesamtenergie auf die einzelnen Teilchen des Gases** angenommen werden. Vielmehr befindet sich der Gesamtimpuls und die Gesamtenergie des Teilchenensembles in einer ständigen Umverteilung durch die elastischen Stöße.

Die statistische Verteilung der Energien und Impulse, und damit der Geschwindigkeiten, kann allerdings berechnet werden.

Berechnung der Geschwindigkeitsverteilung von Gasen (Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung)

1. Teil der Lösung: Auswahl des Funktionstyps, Normierung der Funktion

Die Zahl N der Teilchen mit einer Geschwindigkeit $\vec{v}$ ist:

$$dN(\vec{v}) = N\, F(\vec{v})\, d\vec{v}$$

Berücksichtigt man dass

$$|v| = \left|\sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}\right|$$

und dass die Geschwindigkeitsverteilung der einzelnen Komponenten jeweils gleich sein muss, folgt:

$$F(v) = F(\sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}) = F(\sqrt{3v_x^2})$$

$$= f(v_x) f(v_y) f(v_z) = [f(v_x)]^3$$

Die Funktion F bzw. f muss eine Exponentialfunktion sein, denn nur diese hat die Eigenschaft

$$\exp(v_x + v_y + v_z) = \exp(v_x) \cdot \exp(v_y) \cdot \exp(v_z)$$

Wir verwenden als Ansatz

$$f(v_x) = a \cdot \exp(-b \cdot v_x^2)$$

Das Minus ergibt sich aus der Forderung, dass für $v_x \to \infty$ die Funktion $f(v_x) \to 0$ gehen muss, d.h. beliebig hohe Geschwindigkeiten sind nicht möglich. Weiter sind auch nicht beliebig niedrige Geschwindigkeiten möglich, es muss also auch gelten, dass für $v_x \to 0$ die Funktion $f(v_x) \to 0$ geht. Dies muss durch den Vorfaktor a erreicht werden.

Integriert man über alle Wahrscheinlichkeiten für die möglichen x-Geschwindigkeiten, so ist diese gleich 1 (Normierung).

$$1 =: \int_{-\infty}^{+\infty} f(v_x) dv_x = \int_{-\infty}^{+\infty} a \cdot \exp(-b \cdot v_x^2)\, dv_x = 2a \int_0^{\infty} \exp(-b \cdot v_x^2)\, dv_x = 2a \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{b}} = a\sqrt{\frac{\pi}{b}}$$

(siehe Formelsammlung: $\int_0^{\infty} \exp(-a^2 x^2)\, dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2a} \quad f\ddot{u}r \quad a > 0$)

Daraus folgt:

$$a = \sqrt{\frac{b}{\pi}} \quad bzw. \quad a^2 \pi = b$$

2. Teil der Lösung: Zusammenhang mit Druck des Gases

In einem Gasvolumen erreichen alle die Teilchen während der Zeit Δt die Wand an der "+x"-Seite mit der Fläche A und führen dort einen elastischen Stoß durch, die sich im Volumen $Av_x\Delta t$ befinden. Die Teilchenzahldichte ist nN_A/V und der Impulsübertrag pro Stoß ist $2mv_x$. Da von den Teilchen mit einer Komponente v_x nur die Hälfte in die Richtung der Testfläche A fliegen, ist ein Faktor 1/2 beim Impulsübertrag zu berücksichtigen.

Die Impulsänderung pro Zeit ergibt sich damit zu

$$\frac{Impuls\ddot{u}bertrag}{Zeit} = \left(\frac{1}{2}\cdot\frac{nN_A}{V}\cdot Av_x\Delta t\cdot 2mv_x\right)/\Delta t = \frac{nMAv_x^2}{V}$$

(Hierbei wurde verwendet: $Molmasse\ \ M = N_A \cdot m$)

Der Druck p ist definiert als Kraft pro Fläche. Nach dem Newtonschen Gesetz ist Kraft die zeitliche Ableitung des Impulses.

$$p_{Druck} = \frac{F}{A} = \frac{1}{A}\cdot\frac{dp_{Impuls}}{dt} = \frac{1}{A}\cdot\frac{nMAv_x^2}{V} = \frac{nM}{V}\left\langle v_x^2\right\rangle$$

Da die Geschwindigkeitsverteilung in alle Richtung gleich ist, gilt dies auch für das Quadrat der Geschwindigkeiten.

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

$$p_{Druck} = \frac{1}{3}\frac{nM}{V}\left\langle v^2 \right\rangle = \frac{1}{3}\frac{mN}{V}\left\langle v^2 \right\rangle = \frac{1}{3}\frac{mN}{V}\cdot 3\left\langle v_x^2 \right\rangle$$

Nehmen wir den obigen Ansatz für die Funktion $f(v_x)$

$$f(v_x) = a \cdot \exp(-b \cdot v_x^2)$$

und den bereits ermittelten Zusammenhang zwischen den Werten für a und b, $a = \sqrt{\frac{b}{\pi}}$

so ergibt sich:

$$\left\langle v_x^2 \right\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 \cdot f(v_x)\, dv_x = \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 \cdot a \cdot \exp(-bv_x^2)\, dv_x =$$

$$= 2\cdot\sqrt{\frac{b}{\pi}} \int_0^{+\infty} v_x^2 \cdot \exp(-bv_x^2)\, dv_x = 2\cdot\sqrt{\frac{b}{\pi}}\cdot\frac{\sqrt{\pi}}{4b^{\frac{3}{2}}} = \frac{1}{2b}$$

Verwendete Formeln:

$$\int_0^\infty x^n e^{-bx^2} dx = \frac{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)}{2b^{\left(\frac{n+1}{2}\right)}}$$

$$\Gamma(n) = (n-1)! \quad \textit{für ganzzahlig positives } n\,; \qquad \Gamma(n) = (n-1)\Gamma(n-1)\,;$$

$$\Gamma(\tfrac{1}{2}) = \sqrt{\pi} \quad \textit{und} \quad \Gamma(\tfrac{3}{2}) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

Durch Vergleich mit dem idealen Gasgesetz (!) findet man:

$$pV = nRT = \frac{1}{3}\frac{nM}{V}\left\langle v^2\right\rangle \cdot V = \frac{1}{3}nM\left\langle v^2\right\rangle = nM\left\langle v_x^2\right\rangle$$

Daraus folgt: $\left\langle v_x^2\right\rangle = \dfrac{RT}{M}$

Mit $\left\langle v_x^2\right\rangle = \dfrac{1}{2b}$ folgt dann $\quad b = \dfrac{1}{2\left\langle v_x^2\right\rangle} = \dfrac{M}{2RT}$.

Für a ergibt sich: $\quad a = \sqrt{\dfrac{b}{\pi}} = \sqrt{\dfrac{M}{2\pi RT}}$

Aufstellen der Geschwindigkeitsverteilungsfunktion

Damit lässt sich die gewünschte Verteilungsfunktion angeben:

$$f(v_x) = a \cdot \exp(-bv_x^2) = \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \cdot \exp(-\frac{M}{2RT} \cdot v_x^2)$$

Für die Funktion F(v) = $[f(v_x)]^3$ (siehe oben) ergibt sich mit $\langle v^2 \rangle = 3\langle v_x^2 \rangle$:

$$F(v) = \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{M}{2RT} \cdot v_x^2\right)^3$$

$$= \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{M}{2RT} \cdot v^2\right)$$

Die Geschwindigkeitsverteilung ist kugelsymmetrisch. Daher ergibt sich die Zahl der Teilchen N mit einer Geschwindigkeit von v, d.h. N(v), als das “Volumenelement” in der Geschwindigkeitsverteilung das sich aus der zu v gehörigen Oberfläche $4\pi v^2$ und der Dicke dv des Volumenelements ergibt.

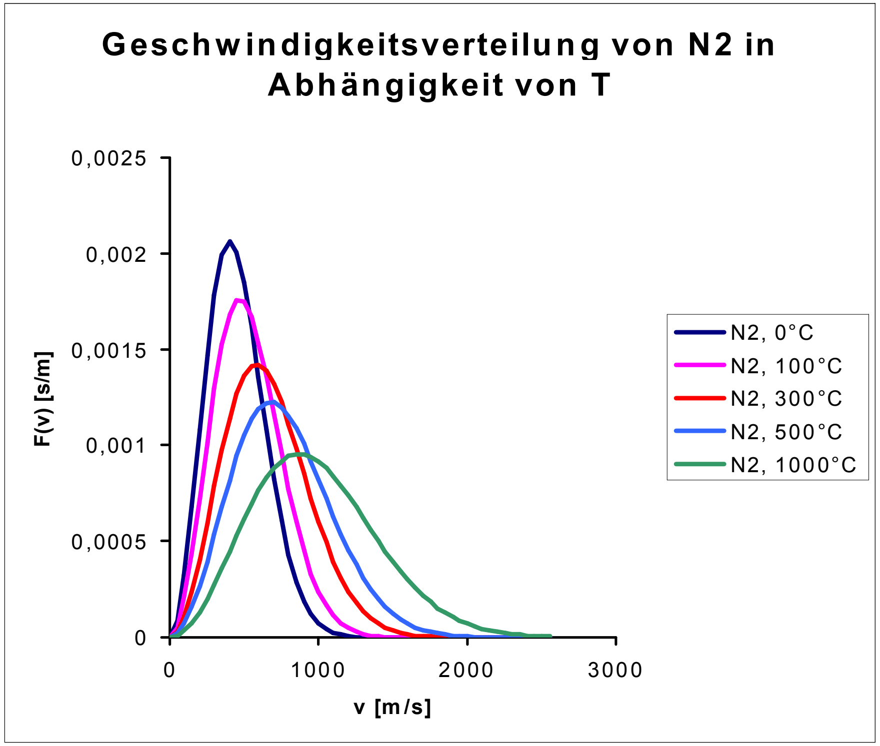
$$dN(v) = N \cdot \overline{F}(v)\, dv$$

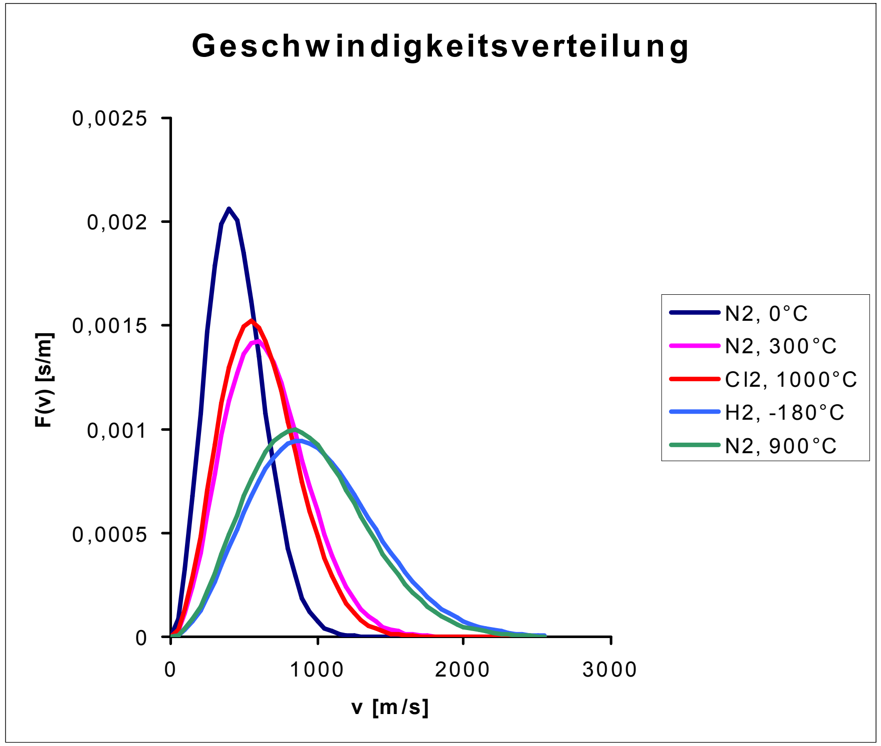
$$\frac{dN(v)}{N} = 4\pi v^2 \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{M}{2RT} v^2\right) dv = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot v^2 \exp\left(-\frac{M}{2RT} v^2\right) dv$$

Die **Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung** für Gase ergibt sich zu:

$$\overline{F}(v) = 4\pi \cdot \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{M}{2RT}v^2}$$

Die Geschwindigkeitsverteilung hängt nur von der Masse m (bzw. Molmasse M) der Gasteilchen und von der Temperatur T ab, genau betrachtet sogar nur auf das Verhältnis M/T. (Und sonst von nichts!)





Drei für die Geschwindigkeitsverteilung charakteristische Geschwindigkeiten lassen sich errechnen:

1. Mittlere Geschwindigkeit

$$\langle v \rangle = \int_0^\infty v\,\overline{F}(v)\,dv = 4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}}\int_0^\infty v\cdot v^2\cdot e^{-\frac{Mv^2}{2RT}}dv = 4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}}\cdot\frac{1}{2}\left(\frac{2RT}{M}\right)^2 = \frac{4\pi M^{\frac{3}{2}}4R^2T^2}{2\cdot 2^{\frac{1}{2}}\pi^{\frac{3}{2}}R^{\frac{3}{2}}T^{\frac{3}{2}}\cdot 2M^2} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

2. Wahrscheinlichste Geschwindigkeit, d.h. $d\overline{F}(\hat{v})\,/\,dv = 0$

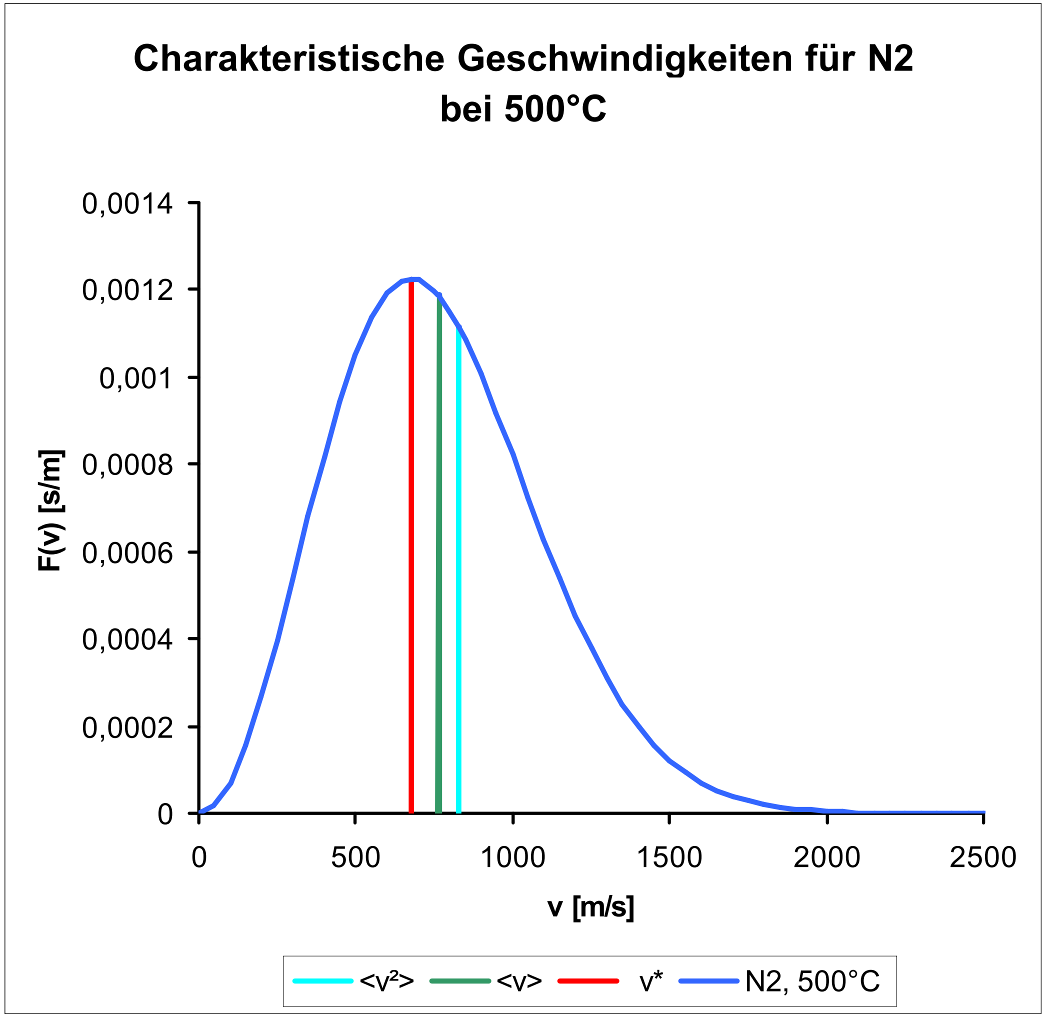
$$0 = 4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}}\left[2v\cdot e^{-\frac{M}{2RT}v^2} + v^2\cdot e^{-\frac{M}{2RT}v^2}\cdot\left(-\frac{M}{2RT}\right)\cdot 2v\right]$$

$$0 = 2v\cdot e^{-\frac{M}{2RT}v^2}\left(1 - v^2\cdot\frac{M}{2RT}\right) \Leftrightarrow \hat{v} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

3. Mittlere quadratische Geschwindigkeit

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^\infty v^2\cdot\overline{F}(v)\,dv = 4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}}\int_0^\infty v^4\cdot e^{-\frac{M}{2RT}v^2}dv = 4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)}{2\left(\frac{M}{2RT}\right)^{\frac{5}{2}}} = \frac{4\pi M^{\frac{3}{2}}\frac{3}{2}\frac{\sqrt{\pi}}{2}2^{\frac{5}{2}}R^{\frac{5}{2}}T^{\frac{5}{2}}}{2^{\frac{3}{2}}\pi^{\frac{3}{2}}R^{\frac{3}{2}}T^{\frac{3}{2}}2M^{\frac{5}{2}}} = \frac{3RT}{M}$$

Die drei charakteristischen Geschwindigkeiten stehen im Verhältnis: $\sqrt{\langle v^2 \rangle} : \langle v \rangle : \hat{v} = \sqrt{3} : \sqrt{\frac{8}{\pi}} : \sqrt{2}$



Berechnung der Stoßzahl

Das Volumen das ein Teilchen pro Zeiteinheit “durchfliegt” nennt man Kollisionszylinder. Er ergibt sich aus dem Durchmesser der Teilchen d und der mittleren Geschwindigkeit $\langle v \rangle$ zu

$$\pi d^2 \cdot \langle v \rangle \Delta t = \sigma \langle v \rangle \Delta t$$

Der Radius des Stoßzylinders ist der Durchmesser der Teilchen.

Da sich auch die anderen Teilchen bewegen, muss $\langle v \rangle$ durch die Relativgeschwindigkeit $\sqrt{2}\langle v \rangle$ ersetzt werden. In dem Kollisionszylinder ist die Teilchenzahldichte N / V , so dass es zu

$$Z_1 = \sqrt{2}\sigma \langle v \rangle \frac{N}{V}$$

Stößen pro Zeit und pro Teilchen kommt.

Da nicht nur das eine Teilchen Stöße ausführt, sondern alle, ergibt sich die Gesamtstoßzahl pro Zeiteinheit und Volumen Z durch Multiplikation mit N/V.

$$Z = \frac{1}{2}\sigma\sqrt{2}\langle v \rangle \left(\frac{N}{V}\right)^2 = \frac{\pi d^2}{\sqrt{2}}\left(\frac{N}{V}\right)^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

Die **mittlere freie Weglänge λ** ergibt sich indem der pro Zeit zurückgelegte Weg $\langle v \rangle$ eines Teilchens durch die Zahl der während dieser Zeit erfolgenden Stöße dividiert wird:

$$\lambda = \frac{\langle v \rangle}{Z_1} = \frac{\langle v \rangle V}{\sqrt{2}\sigma \langle v \rangle N} = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma}\frac{V}{N} = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma}\frac{kT}{p}$$

(Es gilt: $pV = nRT = \frac{N}{N_A} k N_A T = NkT \; bzw. \frac{V}{N} = \frac{kT}{p}$)

	σ [m²]	$\langle v \rangle$ [m s^{-1}]	Z_1 [s^{-1}]	Z [m^{-3}s^{-1}]	λ [m]
H_2	2,7•10^{-19}	1769	16•10^{9}	20•10^{34}	11•10^{-8}
N_2	4,3•10^{-19}	475	7•10^{9}	8,5•10^{34}	6,8•10^{-8}