

## Thema: Verhalten idealer Gase

**Jedes Gas wird bei hinreichend niedrigem Druck zu einem idealen Gas.**

- Beziehungen zwischen  $p$ ,  $V$ ,  $T$  in einem Gas
- atomistisches Modell für Gase:
  - mikroskopische Ursache von  $p$  und  $T$
  - Erklärung der beobachteten Beziehungen
  - Verteilung der Geschwindigkeiten der Atome
  - Kollisionen im Gas
- Abhängigkeit des Luftdrucks von der Höhe

Gase lassen sich komprimieren, dabei steigt ihr Druck.  
Bei konstanter Temperatur  $T$  ändert sich der Druck  $p$   
umgekehrt proportional zum Gasvolumen  $V$ :

**$p \cdot V = \text{konst.}$ ; Boyle-Mariottesches Gesetz**

Die Proportionalitätskonstante hängt dabei nur von  $T$  ab.

Die Kompressibilität eines idealen Gases ist:  $\kappa = 1/p$

Da die Gesamtmasse  $M$  des Gases im abgeschlossenen  
Volumen konstant ist, gilt folglich, dass seine Dichte  $\rho$   
proportional zum Druck ist:

$$p = \text{konst.} \cdot \rho$$

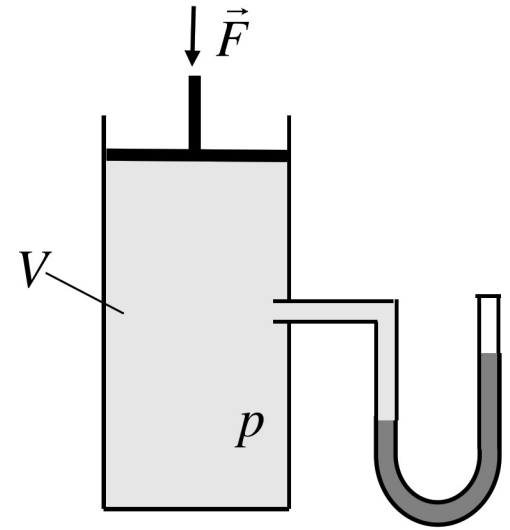
$$V = \frac{\text{konst.}}{p}$$

$$\kappa = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dp} = \frac{1}{p}$$

$$\frac{dV}{dp} = -\frac{\text{konst.}}{p^2} = -\frac{V}{p}$$

$$p = \frac{\text{konst.}}{V} ; \rho = \frac{M}{V}$$

$$= \text{konst.} \cdot M \cdot \rho$$



(Entwickelt durch Stefan Boltzmann, Rudolf Clausius, James Maxwell)

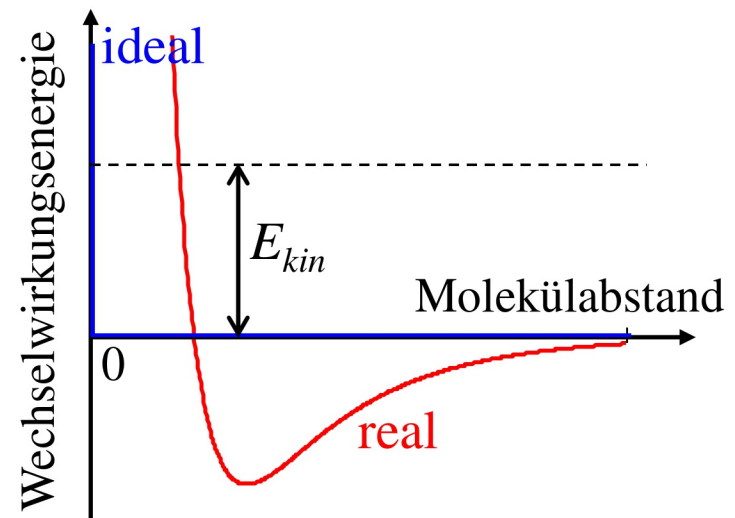
Das makroskopische Verhalten von Gasen wird in der kinetischen Gastheorie auf die Bewegung der Gasmoleküle und deren Stöße zurückgeführt.

Annahmen:

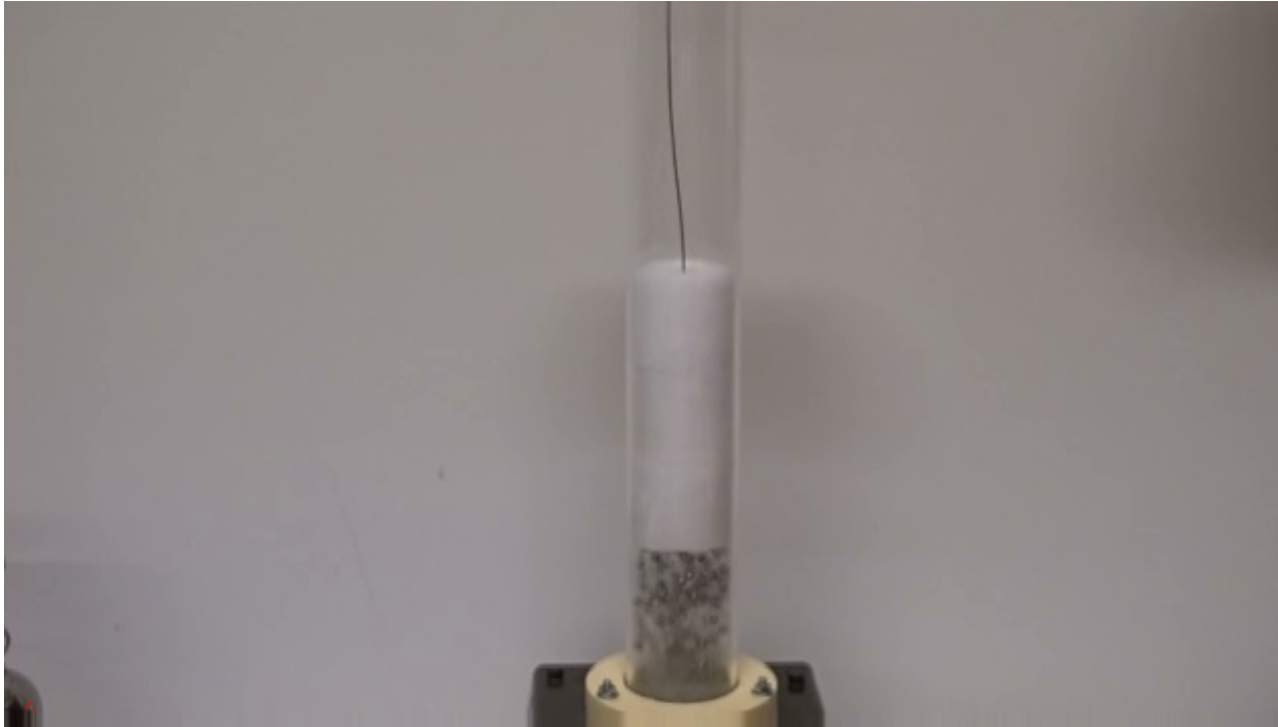
- Moleküle sind völlig isotrop
- Statistische Verteilung der Molekülgeschwindigkeiten
- Stöße der Moleküle untereinander und mit Wänden vollkommen elastisch
- Bei Stößen Impuls- und (kinetische) Energieerhaltung

In einem **idealen Gas** gilt zudem:

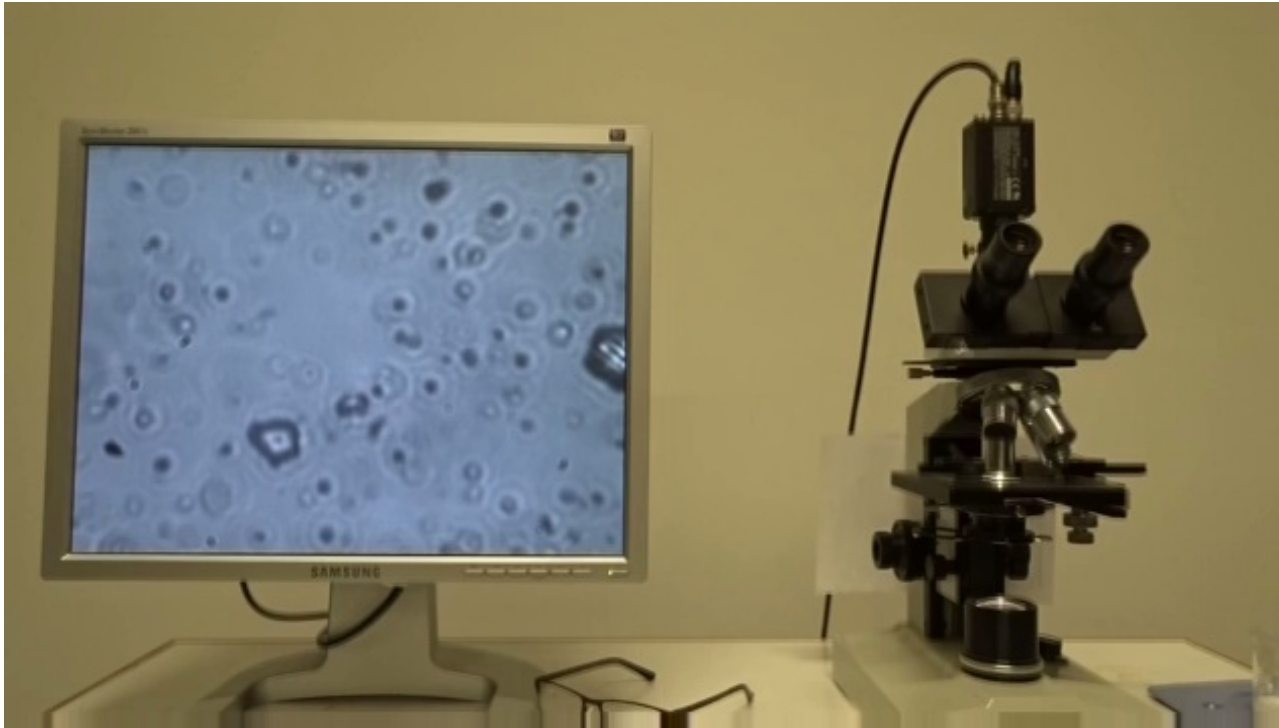
- Ausdehnung der Moleküle  $\ll$  mittlerer Molekülabstand ( $\approx$  punktförmig)
- (repulsive) Stöße nur bei direkter Berührung, keine langreichweitigen, attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Molekülen ( $E_{pot} = 0$ )



# Experiment: mechanisches Gasmodell



# Experiment: Brownsche Bewegung



Mittelwert einer diskreten Größe, die  $p$  verschiedene Werte  $x_p$  annehmen kann:

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^p N_p \cdot x_p = \sum_{j=1}^p f_p \cdot x_p$$

$N_p \equiv$  Anzahl der Male, mit denen  $x_p$  vorkommt

$f_p \equiv N_p / N \equiv$  Häufigkeit des Vorkommens von  $x_p$



Mittelwert einer kontinuierlichen Größe, die verschiedene Werte  $x$  annehmen kann:

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \int N(x) \cdot x \, dx = \int f(x) \cdot x \, dx$$

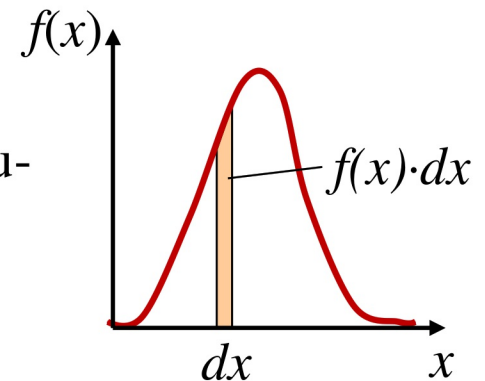
$N(x) \cdot dx \equiv$  Anzahl der Male, mit denen Werte im Bereich  $x \dots x + dx$  vorkommen

$f(x) \cdot dx \equiv$  Häufigkeit mit der Werte im Bereich  $x \dots x + dx$  vorkommen

$f(x)$  nennt man dann eine **Verteilungsfunktion** von  $x$ .

Mittelwert einer Funktion, die in Abhängigkeit einer kontinuierlichen Größe  $x$  verschiedene Werte  $y(x)$  annehmen kann:

$$\bar{y} = \frac{1}{N} \int N(x) \cdot y(x) \, dx = \int f(x) \cdot y(x) \, dx$$



Der Druck auf ein Flächenelement  $A$  einer an das Gas angrenzenden Wand, resultiert aus Kollisionen der  $N$  Gasmoleküle im Volumen  $V$  mit der Wand.

$n_x$  = Anzahl der Moleküle, die sich im Mittel mit Geschwindigkeit  $v_x$  auf Wand zubewegen

Auf die Wand treffende Moleküle im Zeitintervall  $dt$ :

$$dN_w = n_x \cdot dV = n_x \cdot A \cdot v_x dt$$

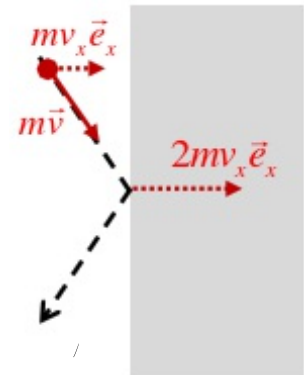
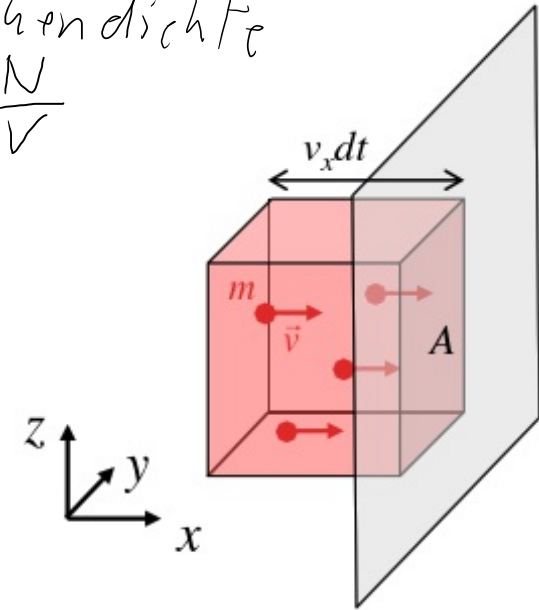
Impulsübertrag pro Molekül:

$$dp_x = 2m v_x \cdot dN_w = 2m v_x^2 n_x A dt$$

Druck durch Moleküle dieser Geschwindigkeit auf die Wand:

$$p(v_x) = \frac{F}{A} = \frac{1}{A} \frac{dp_x}{dt} = 2m v_x^2 n_x$$

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



Der Druck auf ein Flächenelement  $A$  einer an das Gas angrenzenden Wand, resultiert aus Kollisionen der  $N$  Gasmoleküle im Volumen  $V$  mit der Wand.

Kollisionen von Molekülen der Masse  $m$  mit einer Geschwindigkeit  $v_x$  senkrecht zur Wand führen zu einem Druck von  $2mv_x^2 \cdot n_x$

$$n_x \equiv \frac{1}{2} N(v_x)/V$$

$N(v_x) dv_x \equiv$  Anzahl der Moleküle im Gasvolumen deren Geschwindigkeit in x-Richtung einen Betrag im Intervall  $[v_x, v_x + dv_x]$  hat.

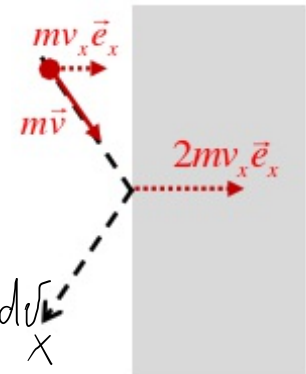
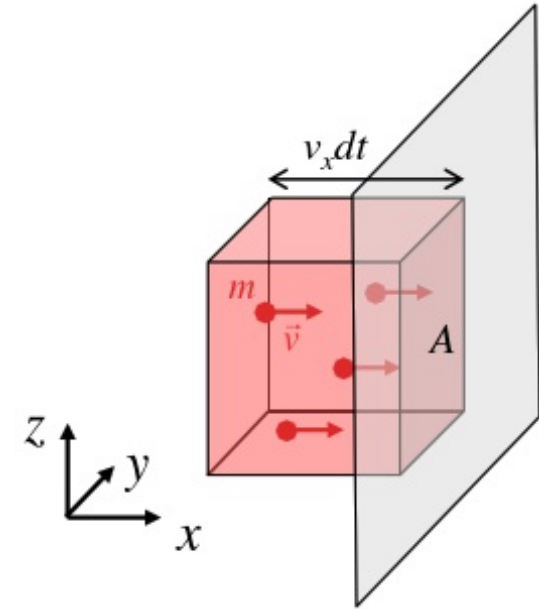
Gesamtdruck durch alle Moleküle auf die Wand:

$$p = \int_0^{\infty} p(v_x) dv_x$$

$$= \frac{m}{V} \cdot \int_0^{\infty} v_x^2 \cdot N(v_x) dv_x$$

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} v_x^2 \cdot N(v_x) dv_x$$

$$= \frac{m}{V} \cdot N \cdot \overline{v_x^2}$$





Wegen räumlicher Isotropie des Gases gilt:

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} v_x^2 N(v_x) dv_x = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$$

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \quad \rightarrow \quad \overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = 3 \cdot \overline{v_x^2}$$

$$p = \frac{N}{V} \cdot \frac{1}{3} m \overline{v^2}$$

Integriert man über alle Geschwindigkeiten  $v_x$  und berücksichtigt man die räumliche Isotropie des Gases ( $\overline{v_x^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$ ), erhält man:

$$E_{kin} = \frac{1}{2} m v^2 \quad \rightarrow \quad \overline{E_{kin}} = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} \frac{1}{2} m v^2 \cdot N(v) dv = \frac{1}{2} m \overline{v^2}$$

$$p = \frac{N}{V} \cdot \frac{1}{3} m \overline{v^2} = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \cdot \overline{E_{kin}} \quad ; \quad \overline{E_{kin}} \equiv \text{mittlere kinetische Energie der Moleküle}$$

$$p \cdot V = \frac{2}{3} N \cdot \overline{E_{kin}} \quad ; \quad \text{Bolye-Mariottesches Gesetz}$$

Die **absolute Temperatur**  $T$  ist über die mittlere kinetische Energie  $\overline{E_{kin}} = \frac{1}{2} m \overline{v^2}$  der Moleküle in einem idealen Gas mittels folgender Beziehung definiert:

$$\overline{E_{kin}} \equiv \frac{3}{2} k_B T$$

Dabei ist  $k_B = 1.38054 \cdot 10^{-23}$  J/K die **Boltzmann-Konstante**.

Die so definierte Temperaturskala nennt man Kelvinskala mit  $[T] \equiv 1 \text{ Kelvin} = 1 \text{ K}$

Die absolute Temperatur ist stets positiv. Sie hängt mit der Celsiuskala ( $T_C$ ) zusammen über:  $T/\text{K} = 273,15 + T_C/^\circ\text{C}$

Damit gilt das **Gasgesetz**, das einen Zusammenhang zwischen den makroskopischen Zustandsgrößen  $p$ ,  $V$ ,  $N$  und  $T$  herstellt:

$$p \cdot V = N \cdot k_B \cdot T \quad (\text{„Zustandsgleichung des idealen Gases“})$$

Gibt man statt Teilchenzahl  $N$  die Stoffmenge in Mol  $n_{Mol} = N/N_A$  an, dann kann man das Gasgesetz schreiben als:

$$p \cdot V = n_{Mol} \cdot R \cdot T$$

Dabei nennt man  $R \equiv k_B \cdot N_A = 8.31451 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  die Gaskonstante.

Jedes Molekül kann sich im dreidimensionalen Raum entlang drei Richtungen  $x, y, z$  bewegen  $\rightarrow$  3 Translations-Freiheitsgrade

Änderungen von Richtung und Geschwindigkeit durch Stöße  $\rightarrow$  im zeitlichen Mittel Bewegungen entlang aller Richtungen gleich wahrscheinlich:

$$\langle v_x^2 \rangle_t = \langle v_y^2 \rangle_t = \langle v_z^2 \rangle_t = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle_t$$

In einem abgeschlossenen System vieler wechselwirkender Teilchen gilt im thermodynamischen Gleichgewicht häufig, dass der zeitliche Mittelwert einer physikalischen Größe eines Teilchens gleich dem Mittelwert dieser Größe (bei fester Zeit  $t$ ) über ein Ensemble aus vielen Teilchen ist (Ergoden-Hypothese)  $\rightarrow$

$$\langle v^2 \rangle_t = \overline{v^2}$$

Damit steuert jeder Translationsfreiheitsgrad  $\frac{1}{2} k_B T$  zu  $\overline{E_{kin}}$  bei.

Reale Moleküle können weitere Freiheitsgrade (Rotation, Schwingung) besitzen  $\rightarrow$

### **Gleichverteilungssatz:**

Im Gleichgewicht verteilt sich die Energie der Gasteilchen gleichmäßig auf alle Freiheitsgrade, so dass im Mittel jedes Teilchen die Energie  $\overline{E} = f \cdot \frac{1}{2} k_B T$  hat.

$f \equiv$  Zahl der Freiheitsgrade

Die Abnahme des Luftdrucks mit der Höhe  $h$  kann durch Kombination des Gasgesetzes mit den Überlegungen zum hydrostatischen Druck abgeschätzt werden  $\rightarrow$

$$dp = -\rho \cdot g \cdot dz = -m \cdot \underbrace{\frac{N}{V}}_{=n} \cdot g \cdot dz$$

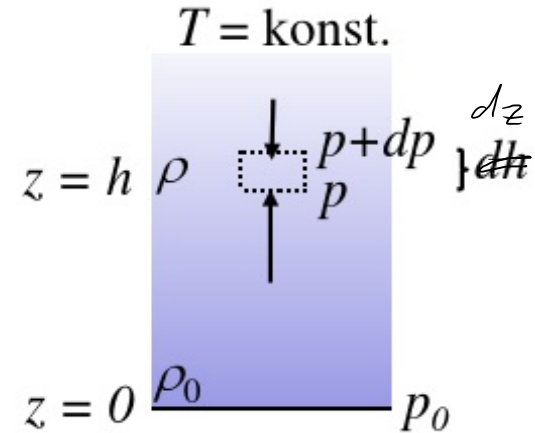
$$T = \text{konst.} \quad p = \frac{N}{V} \cdot k_B T = k_B T \cdot n$$

$$dp = k_B T \cdot dn$$

$$\frac{1}{n} \cdot dn = - \frac{mg}{k_B T} \cdot dz$$

$$\int_{n_0}^n \frac{1}{n'} dn' = - \frac{mg}{k_B T} \cdot \int dz$$

$$\ln n - \ln n_0 = \ln \frac{n}{n_0} = - \frac{mg}{k_B T} \cdot h$$



$$n(h) = n_0 \cdot e^{-\frac{mg}{k_B T} \cdot h}$$

$$\rho(h) = \rho_0 \cdot e^{-\frac{mg}{k_B T} \cdot h}$$

$$p(h) = p_0 \cdot e^{-\frac{mg}{k_B T} \cdot h}$$

$$= p_0 \cdot e^{-\frac{\rho_0 \cdot g}{\rho_0} \cdot h}$$

Die Abnahme des Luftdrucks mit der Höhe  $h$  kann durch Kombination des Gasgesetzes mit den Überlegungen zum hydrostatischen Druck abgeschätzt werden  $\rightarrow$

Barometrische Höhenformel für Druck  $p(h)$  bzw. Dichte  $\rho(h)$  unter Annahme konstanter Temperatur:

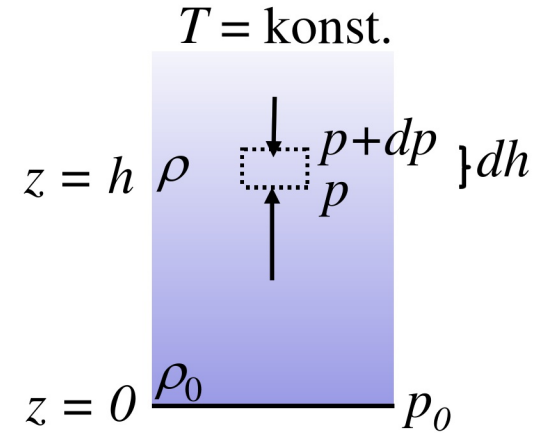
$$p(h) = p_0 \cdot e^{-mgh / (k_B T)} = p_0 \cdot e^{-\rho_0 gh / p_0}$$

$$\rho(h) = \rho_0 \cdot e^{-mgh / (k_B T)}$$

Berücksichtigt man, dass  $mgh$  die potentielle Energie eines Gastmoleküls im Schwerfeld der Erde ist, kann man die barometrische Höhenformel als Spezialfall der Anwendung des Boltzmann-Faktors betrachten:

Im thermischen Gleichgewicht ist die Anzahl  $dn$  der Teilchen, die eine Energie zwischen  $E$  und  $E + dE$  besitzen gegeben durch:

$$dn \propto \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE \quad \text{Boltzmann-Faktor}$$

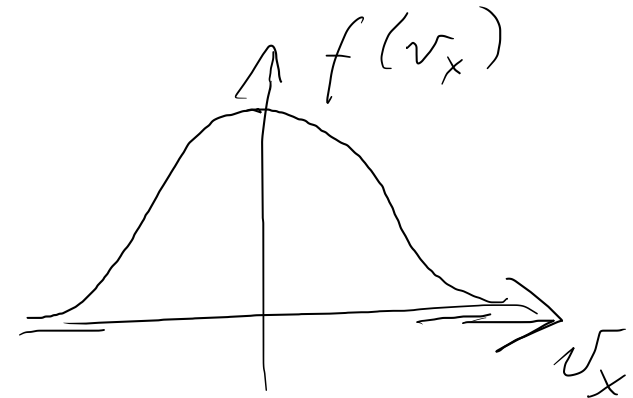


Für ein Gas, in dem  $E = E_{\text{kin}}$  ist, ist der Bruchteil der Moleküle mit Geschwindigkeit  $v$  durch folgende Boltzmann-Verteilung gegeben :

$$\begin{aligned}
 f(\vec{v}) &= K \cdot e^{-E_{\text{kin}}/k_B T} = K \cdot e^{-\frac{m \vec{v}^2}{2 k_B T}} \\
 &= \underbrace{K^{1/3} e^{-\frac{m v_x^2}{2 k_B T}}}_{f(v_x)} \cdot \underbrace{K^{1/3} e^{-\frac{m v_y^2}{2 k_B T}}}_{f(v_y)} \cdot \underbrace{K^{1/3} e^{-\frac{m v_z^2}{2 k_B T}}}_{f(v_z)}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \int_{-\infty}^{\infty} dv_x f(v_x) &= 1 \\
 &= K^{1/3} \int_{-\infty}^{\infty} dv_x e^{-\frac{m}{2 k_B T} v_x^2} \quad \int_{-\infty}^{\infty} e^{-a x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{a} \\
 &= K^{1/3} \cdot \frac{2 k_B T \cdot \sqrt{\pi}}{m}
 \end{aligned}$$

$$K = \left( \frac{m}{2 \pi k_B T} \right)^{3/2}$$



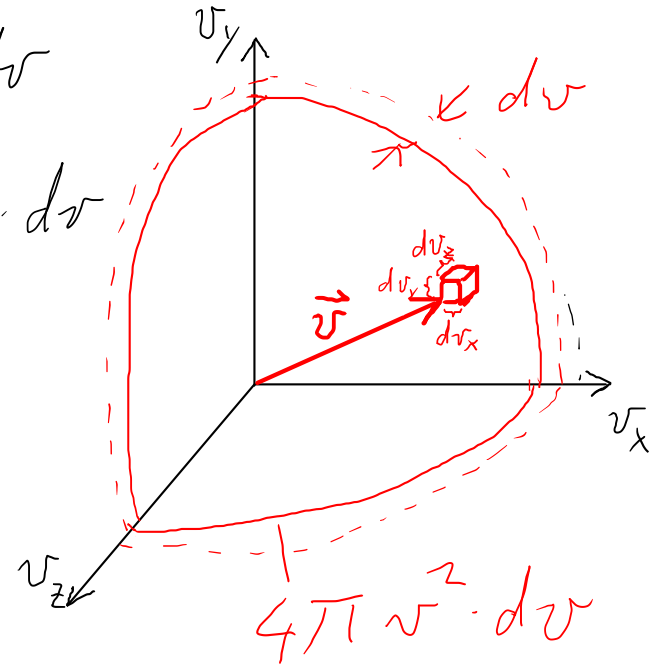
In einem Gas im thermischen Gleichgewicht ist der Anteil der Moleküle mit Geschwindigkeiten im Intervall  $[v_x \dots v_x + dv_x, v_y \dots v_y + dv_y, v_z \dots v_z + dv_z]$

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

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

Gesamter Bruchteil zwischen  $v \dots v + dv$

$$\begin{aligned} f(v) dv &= f(v_x) \cdot f(v_y) \cdot f(v_z) \cdot 4\pi v^2 dv \\ &= 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \cdot e^{-\frac{m v^2}{2k_B T}} \cdot dv \end{aligned}$$



In einem Gas im thermischen Gleichgewicht ist der Anteil der Moleküle mit Geschwindigkeiten im Intervall  $[v_x \dots v_x + dv_x, v_y \dots v_y + dv_y, v_z \dots v_z + dv_z]$

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

Da die kinetische Energie nur vom Betrag der Geschwindigkeit  $v$  abhängt, ist meist nur der Anteil der Moleküle im Intervall  $[v \dots v + dv]$  von Interesse:

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

Die Verteilungsfunktion  $f(v)$  bezeichnet man als **Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung**.

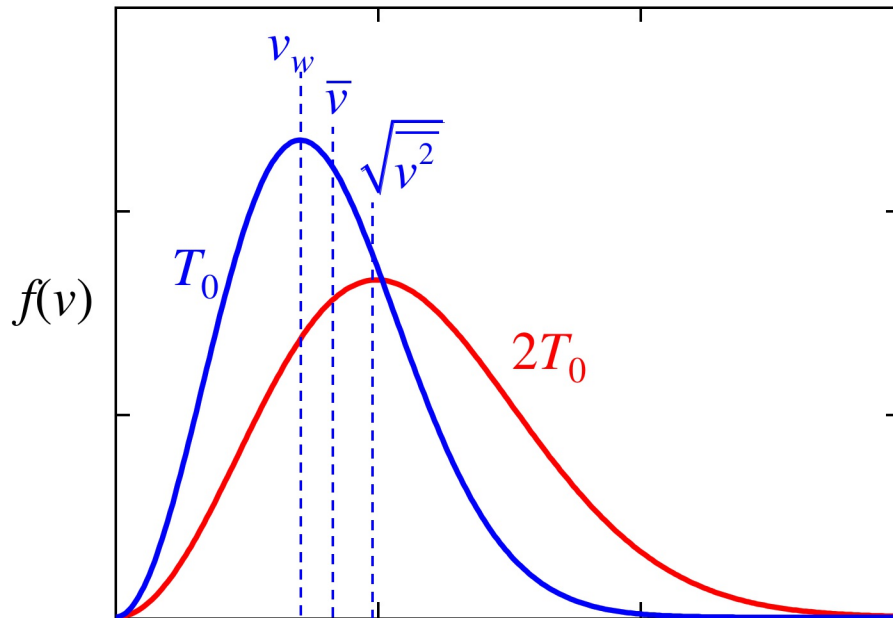
Die Anzahl der Moleküle pro Volumeneinheit, deren Geschwindigkeit im Bereich  $[v \dots v + dv]$  liegt ist:

$$n(v) dv = n \cdot f(v) dv$$



Bei Temperatur  $T$  ist:

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



Wahrscheinlichste Geschwindigkeit:

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

Mittlere Geschwindigkeit:

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v \cdot f(v) dv = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} v_w$$

Mittleres Geschwindigkeitsquadrat:

$$\overline{v^2} = \int_0^{\infty} v^2 \cdot f(v) dv = \frac{3k_B T}{m}$$

Bs.:  $N_2$  bei  $300\text{ K}$ ,  $1\text{ bar}$  :

$$m_{N_2} = 4,67 \cdot 10^{-26} \text{ kg}; \rightarrow v_w = 422 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

$$\bar{v} = 476 \frac{\text{m}}{\text{s}}; \overline{v^2} = 517 \text{ m/s}$$

$$\overline{\epsilon_{kin}} = 6,2 \cdot 10^{-21} \text{ J}; 150 \text{ kJ/m}^3$$

$$\overline{\epsilon_{kin}} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k_B T$$

Annahme (Hartkugelmodell):

Gasmoleküle des Radius  $r$  stoßen, wenn sie sich bis auf Abstände  $\leq 2r$  aneinander annähern.

→ Durchquert ein Gasmolekül eine dünne Schicht der Dicke  $\Delta x$  ruhender Gasmoleküle der Teilchendichte  $n$ , dann ist die Wahrscheinlichkeit eines Stoßes gegeben durch das Flächenverhältnis

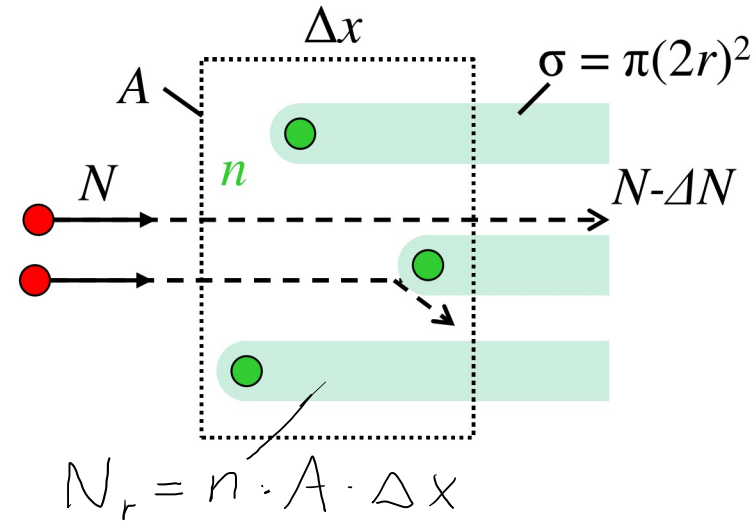
$$\frac{\sum \sigma}{A} = n \cdot \sigma \cdot \Delta x \quad \text{wobei die Fläche } \sigma = \pi(2r)^2 \text{ Stoßquerschnitt genannt wird.}$$

Treffen  $N$  Moleküle auf die Fläche  $A$ , dann werden  $\Delta N = N \cdot n \cdot \sigma \cdot \Delta x$  davon durch Stöße abgelenkt, die Abnahme wird durch folgende Differentialgleichung beschrieben:

$$\frac{dN}{N} = -n \cdot \sigma \cdot \Delta x \quad \int_{N_0}^N \frac{1}{N'} dN' = - \int_0^x n \sigma dx'; \quad \ln \frac{N}{N_0} = -n \sigma x$$

Die Anzahl nicht stoßender Moleküle nach einer Strecke  $x$  durch das Gas ist daher:

$$N(x) = N_0 \cdot e^{-n\sigma x}; \quad N_0 \equiv N(0)$$



Die im Mittel durchlaufene Strecke, die ein Molekül bis zu einem Stoß durchläuft, ist die **mittlere freie Weglänge**  $\lambda = \frac{1}{n\sigma}$

Die mittlere Zeit zwischen 2 Stößen eines Moleküls in einem Gas der Teilchendichte  $n = p / k_B T$  ist:

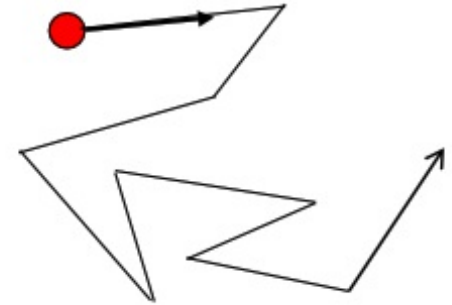
$$\tau = \frac{\lambda}{\bar{v}_{rel}} = \frac{1}{n\sigma\sqrt{2}\bar{v}}$$

Bs.:  $N_2$   $\sigma = 45 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$

$\rightarrow \lambda \approx 70 \text{ nm}$

$\tau \approx 80 \text{ ps}$

$$\begin{aligned} \vec{v}_{rel} &= \vec{v} - \vec{v}' \\ \vec{v}_{rel}^2 &= \vec{v}^2 + \vec{v}'^2 - 2\vec{v} \cdot \vec{v}' \\ \overline{v_{rel}^2} &= \overline{v^2} + \overline{v'^2} - \underbrace{2\overline{\vec{v} \cdot \vec{v}'}}_{|\vec{v}'| = |\vec{v}|, \cos \alpha = 0} = 2\overline{v^2} \end{aligned}$$



Bei Raumtemperatur und Normaldruck finden Stöße sehr häufig ( $\approx 10^{10} \text{ s}^{-1}$ ) statt  $\rightarrow$

1. Energieübertrag zwischen den Molekülen  $\rightarrow$  Einstellung eines Zustands, in dem die Energie statistisch verteilt ist („thermodynamisches Gleichgewicht“).
2. Moleküle bewegen sich nicht geradlinig, sondern ändern aufgrund von Stößen sehr viele Male ihre Richtung, wenn sie makroskopische Entfernungen zurücklegen.

Bs.:  $N_2$  bei 300 K, 1 bar: