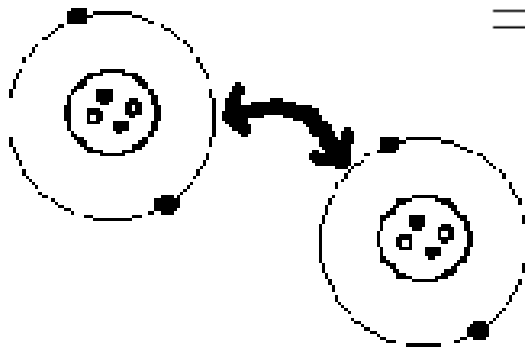


5.1. Kinetische Gastheorie

Materie besteht aus sehr vielen Atomen:

z.B: He-Gas : $3 \cdot 10^{19}$ Atome/cm³

diese wechselwirken über die elektrische Kraft:



⇒ gehorchen den Gesetzen der Mechanik

Ziel: Verständnis der verschiedenen Aggregatzustände der Materie (Gas, Flüssigkeit, Festkörper)

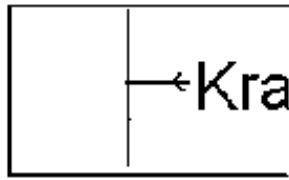
Hier: Diskussion der Eigenschaften der Gase vom Standpunkt der Newtonschen Mechanik

Der Gasdruck:

Kolben ohne Reibung, Gasatome im Volumen V

Wie groß ist F auf den Kolben?





Hält
Kolben im
Gleichgewicht

Atome treffen auf den Kolben,
werden reflektiert!

Druck: $P = \frac{F}{A} \left(\frac{\text{Kraft}}{\text{Fläche}} \right)$

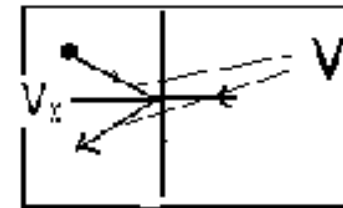
Wird das Gas zusammengedrückt \rightarrow Es wird Arbeit W geleistet!

$$dW = F(-dx) = -P \cdot A \cdot dx = -P \cdot dV$$

Wie viel Kraft ist nötig, um das "Klopfen" der Moleküle auszugleichen?

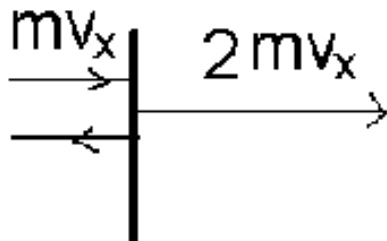
$$F = \frac{dp}{dt} \quad \text{mit } p \text{ Impuls}$$

Ann.: Kolben ist ein idealer Reflektor, d.h.
Moleküle stoßen elastisch



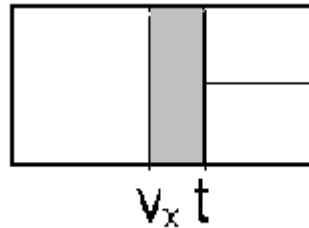
Aus den Stoßgesetzen:
Reflexion an einer Wand

Übertragene Impuls: $2mv_x$



Anzahl der Stöße: **Wie viele Atome stoßen gegen den Kolben in der Zeit t**

Seien N Atome in V oder $n = N/V$ im Einheitsvolumen



nur Moleküle (Atome) bis zu einer Entfernung $v_x \cdot t$ treffen den Kolben. Das Volumen, das den Kolben trifft: $v_x \cdot t \cdot A \Rightarrow n \cdot v_x \cdot t \cdot A$ als Anzahl der stoßenden Moleküle

pro Zeiteinheit $\Rightarrow n \cdot v_x \cdot A$

$F = n \cdot v_x \cdot A \cdot 2 \cdot m \cdot v_x =$ Anzahl/Zeit \cdot Impulsübertrag

$$\Rightarrow \text{Druck} : P = 2n \cdot m \cdot v_x^2$$

Nicht alle Atome haben die gleiche Geschwindigkeit!

Mittelwert: $P = n \cdot m \cdot \langle v_x^2 \rangle$; $\langle v_x^2 \rangle$ Mittelwert in $\pm x$ -Richtung

Faktor 2 fehlt, weil nur die Hälfte in + x-Richtung fliegt!

Bewegung ist isotrop:

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

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle \Rightarrow$$

Grundgleichung der kinetischen Gastheorie

$$P = n \cdot m \cdot \langle v^2 \rangle / 3$$

$$P = \frac{2}{3} \cdot n \cdot \left\langle m \cdot \frac{v^2}{2} \right\rangle$$

$$\Rightarrow P \cdot V = N \cdot \left(\frac{2}{3} \right) \cdot \left\langle m \cdot \frac{v^2}{2} \right\rangle$$

Sei U die totale Energie: $U = N \left\langle m \cdot \frac{v^2}{2} \right\rangle \Rightarrow P \cdot V = \frac{2}{3} U$

5.2. Zusammenhang zwischen Temperatur und kinetischer Energie

2 Gase



n_1, m_1

n_2, m_2

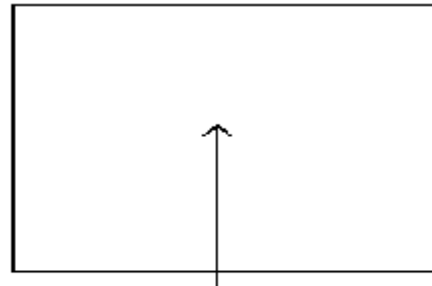
beweglicher Kolben

Im Gleichgewicht: Druck auf Kolben von beiden Seiten gleich

$$\Rightarrow n_1 \left\langle m_1 \frac{v_1^2}{2} \right\rangle = n_2 \left\langle m_2 \frac{v_2^2}{2} \right\rangle$$

Frage: Ist großes n und kleines v äquivalent kleinem n und großem v?

Hilfsbetrachtung :



2 Gase in einem
Volumen

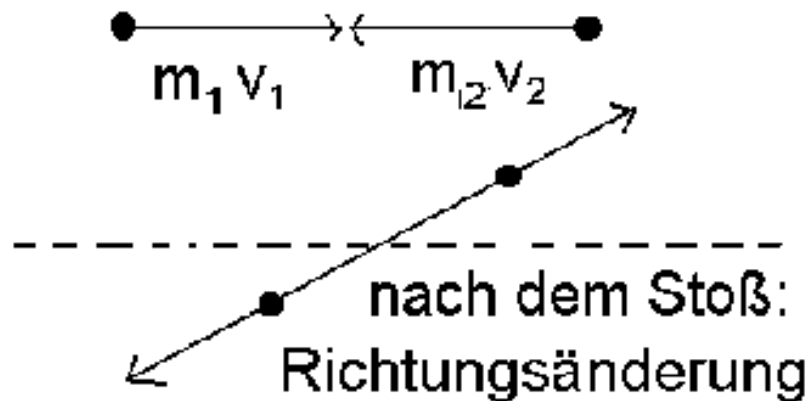
$$m_1, m_2, v_1, v_2$$

Ausgangspunkt:

$$v_2 = 0$$

nicht lange!

Stoß im Schwerpunktsystem:



Nach der Zeit t , unabhängig von
der Ausgangssituation

Wahrscheinlichkeit für alle
Richtungen ist gleich.

Nicht nur im Schwerpunktsystem:

$$\vec{v}_1, \vec{v}_2; \vec{v}_{sp} = \frac{m_1 \cdot \vec{v}_1 + m_2 \cdot \vec{v}_2}{m_1 + m_2}$$

Relativgeschwindigkeit:

$$\vec{w} = \vec{v}_1 - \vec{v}_2$$

Nach dem Stoß: Keine Änderung
der Schwerpunktsbewegung

Im Gleichgewicht:

Alle Richtungen von

\vec{w}

sind gleich wahrscheinlich zur Richtung
der Schwerpunktsbewegung

Mathematisch:

$$\langle \vec{w} \cdot \vec{v}_{sp} \rangle = 0$$

$$\vec{w} \cdot \vec{v}_{sp} = \frac{(\vec{v}_1 - \vec{v}_2) \cdot (m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2)}{m_1 + m_2} = \frac{(m_1 v_1^2 - m_2 v_2^2) + (m_2 - m_1) (\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2)}{m_1 + m_2}$$

Mittelwert von $\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 = 0$, denn der Mittelwert von

$$\vec{v}_1, \vec{v}_2 = 0 \quad \langle m_1 v_1^2 \rangle = \langle m_2 v_2^2 \rangle \quad \text{oder} \quad \left\langle m_1 \frac{v_1^2}{2} \right\rangle = \left\langle m_2 \frac{v_2^2}{2} \right\rangle \Rightarrow$$

Mittelwerte der kinetischen Energien müssen gleich sein!

Die mittlere kinetische Energie hängt nur von der Temperatur ab

sie ist **nicht** abhängig von den Gaseigenschaften

Sie kann damit zur Temperaturdefinition benutzt werden.

Oder:

• **Temperatur ist mittlere kinetische Energie**

Historisch ist T festgelegt über Beziehungen, die weiter unten diskutiert werden.

Man benutzt deshalb einen Umrechnungsfaktor k

Joule pro 1 Kelvin (absolute Temperaturskala)
oder die mittlere atomare kinetische Energie ist $\frac{3}{2}kT$, $k=1.38 \cdot 10^{-23}$

d.h.: jede einzelne Richtung(v_x, v_y, v_z) hat $\frac{1}{2}kT$

Ideales Gas

$$\text{Aus s.o.: } P \cdot V = N \cdot \left(\frac{2}{3}\right) \cdot \left\langle m \frac{v^2}{2} \right\rangle \Rightarrow P \cdot V = N \cdot k \cdot T$$

Bei gleicher Temperatur,
Druck und Volumen liegt die
Zahl der Atome fest!

Makroskopisch haben die
Chemiker eingeführt:

$$P \cdot V = N \cdot R \cdot T$$

Ein Mol (Molekulargewicht in
Gramm) enthält:

N :Anzahl der Mole, $R=N_0 \cdot k$

$$N_0 = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ Moleküle}$$

Bisherige Betrachtungen: **Monoatomare Moleküle**. Wie ist es bei **mehratomigen Molekülen**? z.B.: ein **zweiatomiges Molekül**:

Es gilt für jedes Atom, mit Federkonstanten=0:

$$\left\langle m_A \frac{v_A^2}{2} \right\rangle = \left\langle m_B \frac{v_B^2}{2} \right\rangle = \frac{3}{2} k \cdot T$$



Gilt jeweils für die Schwerpunktsbewegung separat!

A und B können schwingen!



Wie setzen sich diese zusammen?

Schwerpunktsbewegung:

$$\left\langle \frac{1}{2} M \cdot v_{sp}^2 \right\rangle = \frac{3}{2} k \cdot T$$

Weitere Energie kann in die Vibration und Rotation gehen!

Können rotieren!



Generell wird festzustellen sein, dass jeweils $1/2kT$ in jeden Energiefreiheitsgrad geht

Hängt von der Stärke der Feder ab! s.u

Die Anzahl der Freiheitsgrade ergibt sich aus der Anzahl der Möglichkeiten Energie in das System hineinzubringen! z.B:

Ideales Gas: jede Richtung der Geschwindigkeit ist ein Freiheitsgrad

$$\Rightarrow \frac{3}{2}kT$$

Bei den Molekülen gibt es neben der Schwerpunktsbewegung noch die Schwingungsfreiheitsgrade und die Rotationsfreiheitsgrade!

5.3. Spezifische Wärme, Zustandsgrößen

$$PV = N \cdot \left(\frac{2}{3}\right) \cdot \left\langle m \frac{v^2}{2} \right\rangle = N \cdot k \cdot T = (\gamma - 1) \cdot U; (\gamma - 1) = \frac{2}{3}$$

für atomares Gas

Bei komplizierten Molekülen:

Rotation, Vibration

Die totale Energie enthält nicht nur Beiträge der kin. Energie!

$\Rightarrow \gamma$ hängt von der Molekülstruktur ab!

Grundgleichung der kinetischen Gastheorie, s.o.

Molare Wärmen

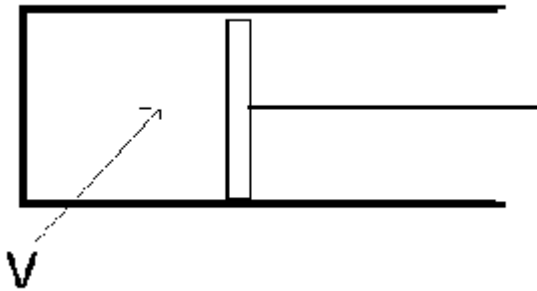
a) Bei konstantem Volumen:

$$N_A \cdot \overline{E}_{kin} = \frac{3}{2} N_A \cdot k \cdot T$$

$$\overline{E}_{kin}^{Mol} = \frac{3}{2} R \cdot T$$

Bei Energieerhöhung, d.h. Zuführung von Wärme

und zwar dann, wenn



V konstant bleibt.

$$\Delta \overline{E}_{kin}^{Mol} = \frac{3}{2} R \cdot \Delta T \quad \text{mit} \quad \frac{3}{2} R = c_V$$

Allgemein: Energiezufuhr ~ Temperaturerhöhung $\Delta Q \sim \Delta T$

$$\Delta Q = c_V \Delta T$$

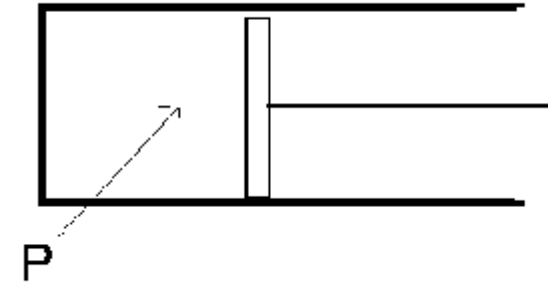
Zustandsgrößen
Bisher: P, V, T, Q

c_V Spezifische
Wärme ist materialabhängig!

b) Molare Wärme bei konstantem Druck

$P = \text{konstant}$

Es wird mehr Energie (Q) benötigt, um das Gas aufzuheizen, als bei $V = \text{konstant}$



Grund: Es wird zusätzliche Arbeit

$$\Delta W = P \cdot \Delta V$$

→ Zwei Energieanteile: $P \cdot \Delta V = R \cdot \Delta T$

geleistet

und $\Delta \bar{E}_{kin}^{Mol} = c_V \cdot \Delta T$

oder $\Delta E_{gesamt} = (c_V + R) \cdot \Delta T$ $(c_V + R) = c_P$: Spezifische Wärme bei konstantem Druck

mit $c_V = \frac{3}{2}R \Rightarrow c_P = \frac{5}{2}R$

$\gamma = \frac{c_P}{c_V}$ Beispiele für gemessene :

gut erfüllt bei monoatomaren Gasen!

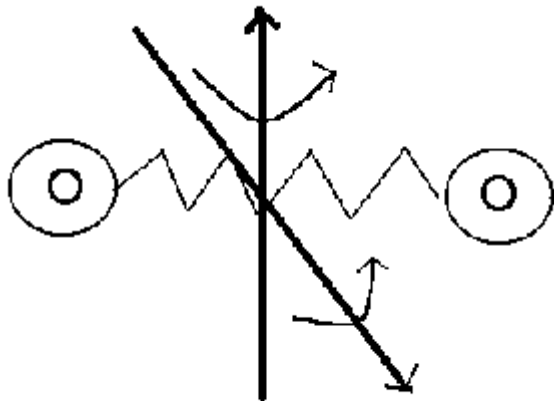
1.66	He, Ar
1.4	O ₂ , N ₂
1.3	CO ₂ , N ₂ O

nicht so bei den anderen , z.B.: O₂

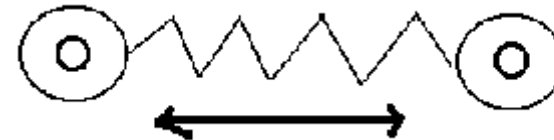


Was ist die totale Energie dieses Moleküls bei der Temperatur T?

Schwerpunktsenergie($3/2kT$) + Rotation +Schwingung
Das Molekül kann in zwei Rotationsrichtungen rotieren



d.h.: dazu kommen $1kT$ +Schwingung



Wichtig: Hier zeigt sich was ein Freiheitsgrad ist:

Energiezufuhr kann bei der Schwingung in kinetische , aber auch in potentielle Energie gehen! $\bar{E}_{pot} = \bar{E}_{kin}$

D.h.: + 2 weitere mögliche Freiheitsgrade $\Rightarrow 1 \cdot k \cdot T$

Totale Energie $U = \frac{7}{2}kT$ von oben $N \cdot k \cdot T = (\gamma - 1) \cdot U$

oder $kT = \frac{2}{7}U$ pro Molekül mit $\frac{2}{7} = (\gamma - 1)$

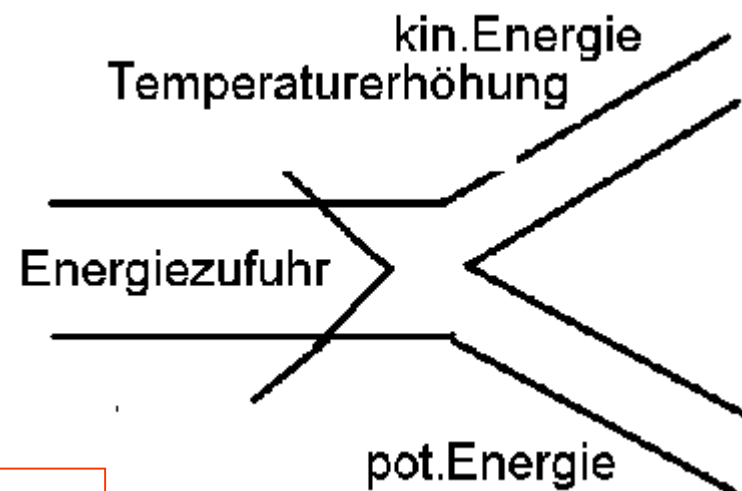
$$\gamma = \frac{kT+U}{U} = \frac{\frac{9}{2}}{\frac{7}{2}} = 1.29 \quad \text{s.o. CO}_2$$

Für N Moleküle:

$$N \cdot kT = (\gamma - 1) \cdot U_{\text{gesamt}}$$

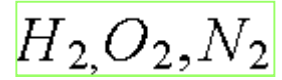
Die mittlere kinetische Energie ist ein Bruchteil der totalen Energie!

Bei gleicher Energiezufuhr ist die Temperaturerhöhung bei verschiedenen Stoffen verschieden!



Grenze der klassischen Beschreibung:
Nicht alle Freiheitsgrade nehmen Energie auf!
Das hängt von der Temperatur ab!
Adäquate Beschreibung Quantenmechanik!

Beispiel:



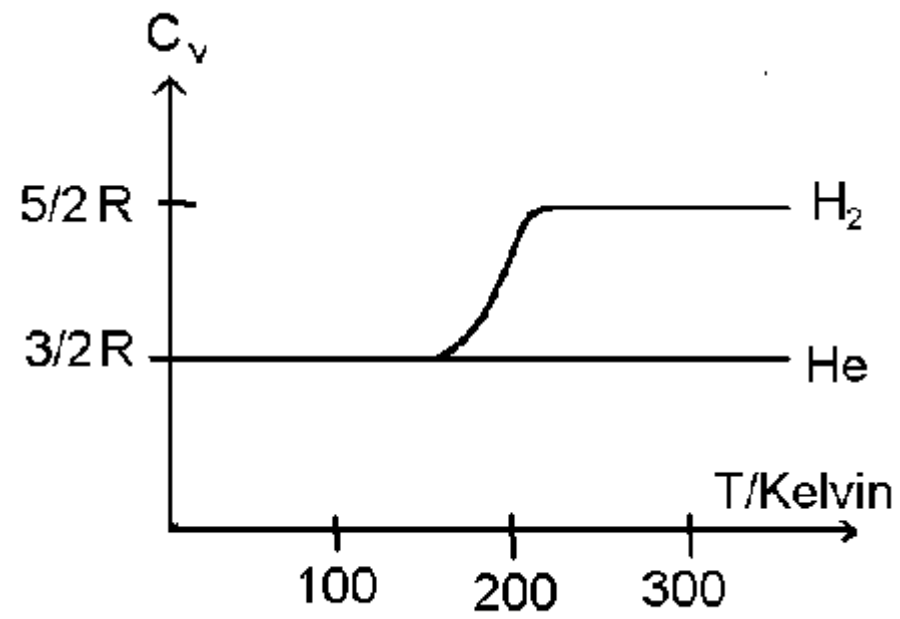
Ann.: Diese Moleküle vibrieren nicht!

$U=7/2kT$ reduziert sich auf $5/2kT$

d.h.: nicht 7 Freiheitsgrade, sondern 5

$$\gamma = \frac{kT + \frac{5}{2}kT}{\frac{5}{2}kT} = \frac{\frac{7}{2}}{\frac{5}{2}} = 1.4 \Rightarrow$$

stimmt mit dem Experiment überein!



Bei bestimmten Temperaturen sind Freiheitsgrade eingefroren. D.h. :Es geht keine Energie hinein!