4.1.4. Modell des einatomigen idealen Gases; Zusammenhang zwischen Gasdruck und mittlerer Teilchenenergie bei konstanter Temperatur

Grundannahmen

Vor einer Beschäftigung mit den thermischen Eigenschaften der Körper soll versucht werden, einige der bisherigen Erfahrungssätze atomistisch zu deuten. Die statistische Physik setzt sich das Ziel, makroskopische Eigenschaften von Körpern (zum Beispiel den Druck eines Gases) aus den Mikroeigenschaften ihrer Teilchen herzuleiten.

Versuch: Stahlkugeln fallen in kurzen Abständen auf eine Briefwaage.
Ergebnis: Die große Zahl der Stöße wirkt wie eine dauernde Kraft.

Analog dazu formulierte bereits Daniel Bernoulli (1700 - 1782), dass der Druck einer Gasmenge auf eine Gefäßwand dadurch zustande kommt, dass die Gasmoleküle zwar unregelmäßig, aber in großer Anzahl auf die Gefäßwand prallen. Clausius, Maxwell und Boltzmann griffen diesen Gedanken auf und entwickelten daraus die kinetische Gastheorie, die sehr viele Erscheinungen der Wärmelehre mit folgendem Modell für ein ideales Gas beschreibt:

1. Die Gasteilchen sind ungeladene Massenpunkte, d. h. von ihrem Eigenvolumen kann abgesehen werden.
2. Zwischen den einzelnen Teilchen wirken keine Kräfte; die Teilchen bewegen sich daher zwischen zwei Stößen geradlinig.
3. Der Zusammenprall der Teilchen untereinander und mit der Gefäßwand ist vollkommen elastisch.
4. Das Modellgas enthält eine außerordentlich große Zahl von Teilchen im Zustand "idealer Unordnung", d. h. seine Teilchen haben nach Betrag und Richtung beliebige Geschwindigkeiten.

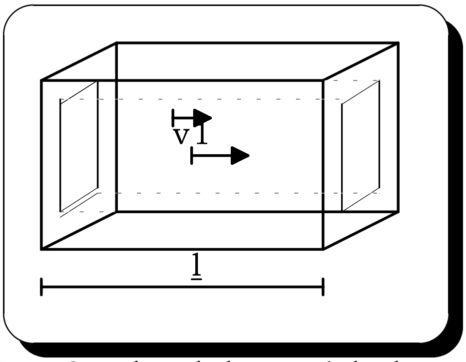
Die skizzierten Annahmen sind zunächst rein spekulativ. Ihre Richtigkeit kann nur durch die Übereinstimmung mit dem Verhalten realer Gase bestätigt werden.

Der Druck des idealen Gases

Streng genommen gibt es keine idealen Gase, die die obigen Eigenschaften haben. Doch zeigt es sich, dass sich viele reale Gase bei nicht zu hohen Drücken und nicht zu tiefen Temperaturen fast wie ideale Gase verhalten. Für ideale Gase kann der Druck auf die Wandung eines einschließenden Gefäßes durch einen Gadankenversuch hergeleitet werden:

Gedankenversuch: In einem Würfel mit der Kantenlänge l befinden sich N Teilchen eines idealen Gases, von denen jedes die Masse m besitzt und sich

mit einer nach Betrag und Richtung zunächst unbekannten Geschwindigkeit v bewegt.
Jede Einzelgeschwindigkeit kann in drei Komponenten parallel zu den Würfelkanten zerlegt werden. Da alle Richtungen gleichberechtigt sind, kann der unübersehbare und ungeordnete Vorgang durch das Bild ersetzt werden, dass je N/3 Teilchen zwischen je zwei gegenüberliegenden Wänden hin- und herfliegen und jeweils senkrecht auf diese stoßen.
Skizze:



Der Gasdruck lässt sich dann folgendermaßen herleiten:
Zwischen zwei Stößen gegen dieselbe Wand legt ein Teilchen den Weg
$s = 2 \cdot l$
zurück.
In der Zeitspanne Δt legt ein Teilchen der Geschwindigkeit v_1 (senkrecht zu einer getroffenen Wand) den Weg
$s_1 = v_1 \cdot \Delta t$
zurück; es stößt dabei z_1 mal gegen ein und dieselbe Wand, wobei für z_1 gilt:
$z_1 = \frac{v_1 \cdot \Delta t}{2 \cdot l}$.
Bei jedem Stoß ändert sich die Teilchengeschwindigkeit von v_1 auf $-v_1$, die Änderung der Teilchengeschwindigkeit beträgt also
$\Delta v_1 = 2 \cdot v_1$.
Aus dieser Geschwindigkeitsänderung folgt unmittelbar eine Impulsänderung (Änderung der Bewegungsgröße B)
$\Delta B_1 = 2 \cdot m \cdot v_1$.
Während der Zeit Δt erfährt das Teilchen an einer Wand z_1 mal diese Impulsänderung ΔB; die gesamte Impulsänderung während Δt beträgt dann
$z_1 \cdot \Delta B_1 = \frac{v_1 \cdot \Delta t}{2 \cdot l} \cdot 2 \cdot m \cdot v_1 = \frac{m \cdot v_1^2 \cdot \Delta t}{l}$.
Die einzelnen Teilchen haben aber durchweg unterschiedliche Teilchengeschwindigkeiten, die sich zudem noch bei Zusammenstößen untereinander ändern können. Selbst unter der Annahme, dass sich jeweils N/3 Teilchen ohne zwischenzeitliche Zusammenstöße untereinander zwischen je zwei gegenüberliegenden Wänden hin- und herbewegen, müssen unterschiedliche Einzelgeschwindigkeiten angenommen werden.
Denkt man sich den ganzen Geschwindigkeitsbereich in einzelne Geschwindigkeiten v_1, v_2, v_3, ... aufgeteilt, mit denen jeweils N_1, N_2, N_3, ... Teilchen fliegen, so tragen alle $\frac{N}{3}$ Teilchen zwischen den betrachteten Wänden so zur Impulsänderung während Δt bei:
$\Delta B = \frac{N_1}{3} \cdot z_1 \cdot \Delta B_1 + \frac{N_2}{3} \cdot z_2 \cdot \Delta B_2 + \frac{N_3}{3} \cdot z_3 \cdot \Delta B_3 + \ldots =$

$= \frac{N_1}{3} \cdot \frac{m \cdot v_1^2 \cdot \Delta t}{l} + \frac{N_2}{3} \cdot \frac{m \cdot v_2^2 \cdot \Delta t}{l} + \frac{N_3}{3} \cdot \frac{m \cdot v_3^2 \cdot \Delta t}{l} + \ldots =$
$= \frac{1}{3} \cdot \frac{m \cdot \Delta t}{l} \cdot (N_1 \cdot v_1^2 + N_2 \cdot v_2^2 + N_3 \cdot v_3^2 + \ldots)$.

Zur Erläuterung: Der Faktor $\frac{1}{3}$ kommt von der Annahme her, dass von den N_1 Teilchen mit der Geschwindigkeit v_1 der dritte Teil in der "richtigen" Richtung fliegt. Ferner gilt $N_1 + N_2 + N_3 + \ldots = N$.

Die einzelnen Summanden in der Klammer können allerdings nicht berechnet werden, da zunächst nichts über die Geschwindigkeitsverteilung bekannt ist. Man muss sich daher damit begnügen, durch die nachfolgenden Gleichung ein mittleres Geschwindigkeitsquadrat $\overline{v^2}$ zu definieren:
$\overline{v^2} = \frac{N_1 \cdot v_1^2 + N_2 \cdot v_2^2 + N_3 \cdot v_3^2 + \ldots}{N}$.
Neben dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat wird im übrigen in der Physik häufig auch die mittlere Geschwindigkeit von N Teilchen benutzt, für die analog gilt:
$\overline{v} = \frac{N_1 \cdot v_1 + N_2 \cdot v_2 + N_3 \cdot v_3 + \ldots}{N}$.

Anmerkungen:
1. Dieses Vorgehen kann zum Beispiel mit dem Verfahren bei der Bildung der Durchschnittsnote verglichen werden.
2. Im allgemeinen können das mittlere Geschwindigkeitsquadrat $\overline{v^2}$ und $\overline{v}^2$, das Quadrat der mittleren Geschwindigkeit v, nicht gleichgesetzt werden.

Für die Änderung der Bewegungsgröße B folgt daraus
$\Delta B = \frac{1}{3} \cdot \frac{m}{l} \cdot \Delta t \cdot N \cdot \overline{v^2}$.
Die Änderung des Impulses ist gleich dem Kraftstoß:
$\Delta B = F \cdot \Delta t$ bzw. $F = \frac{\Delta B}{\Delta t}$.
Daraus ergibt sich für die Kraft auf eine Wand:
$F = \frac{1}{3} \cdot \frac{m}{l} \cdot N \cdot \overline{v^2}$.
Aus der Kraft auf eine Wand kann wegen
$p = \frac{F}{A}$
unmittelbar der Druck p in der abgeschlossenen Gasmenge berechnet werden, wobei $A = l^2$
berücksichtigt werden muss:
$p = \frac{1}{3} \cdot \frac{m}{l \cdot l^2} \cdot N \cdot \overline{v^2} = \frac{1}{3} \cdot \frac{m}{l^3} \cdot N \cdot \overline{v^2} = \frac{1}{3} \cdot \frac{m}{V} \cdot N \cdot \overline{v^2}$.
Die letzte Gleichung kann leicht umgestellt werden:
$p \cdot V = \frac{1}{3} \cdot m \cdot N \cdot \overline{v^2} = \frac{2}{3} \cdot N \cdot \frac{m}{2} \cdot \overline{v^2}$.
Berücksichtigt man noch, dass $\frac{m}{2} \cdot \overline{v^2}$ die mittlere kinetische Energie eines Gasteilchens ist, dann bedeutet $N \cdot \frac{m}{2} \cdot \overline{v^2}$ die kinetische Energie aller N Teilchen. Dies ist übrigens nichts anderes als die innere Energie der Gasmenge!

Obige Gleichung kann dann schließlich so geschrieben werden:
$p \cdot V = \frac{2}{3} \cdot N \cdot \overline{W_{kin}}$.

Deutung: Handelt es sich, wie vorausgesetzt, um eine abgeschlossene Gasmenge, so ist N konstant; setzt man weiter voraus, dass dem Gas Energie weder zugeführt noch entzogen wird, d. h. wenn die Temperatur unverändert bleibt, dann kann die obige Gleichung in der Form $p \cdot V =$ const. geschrieben werden. Dies ist nichts anderes als das bekannte Boyle-Mariottesche Gesetz für den Zusammenhang zwischen Druck und Volumen eines idealen Gases bei konstanter Temperatur.

Zusammenfassung: Bei einer abgeschlossenen Menge eines idealen Gases ist bei konstanter Temperatur das Produkt aus Druck und Volumen konstant. Die Konstante ist gleich 2/3 des Produkts aus der Teilchenzahl N und der mittleren kinetischen Energie eines Teilchens.

Die vorher abgeleitete Gleichung
$p \cdot V = \frac{1}{3} \cdot N \cdot m \cdot \overline{v^2}$
kann nochmals umgestellt und nach dem Druck p aufgelöst werden:
Wegen
$N \cdot m = m_{ges}$ und $\frac{m_{ges}}{V} = \rho$ (Dichte)
folgt schließlich für den Druck einer abgeschlossenen Gasmenge die Beziehung
$p = \frac{1}{3} \cdot \rho \cdot \overline{v^2}$.

Das mittlere Geschwindigkeitsquadrat $\overline{v^2}$ darf, wie oben bereits erwähnt, nicht mit dem Quadrat der mittleren Geschwindigkeit v verwechselt werden! Den Unterschied zeigt ein einfaches Zahlenbeispiel: Für
$v_1 = 3$, $v_2 = 4$ und $v_3 = 5$
ergibt sich
$\overline{v^2} = \frac{3^2+4^2+5^2}{3} = \frac{50}{3} = 16\frac{2}{3}$;
dagegen gilt
$\bar{v}^2 = (\frac{3+4+5}{3})^2 = (\frac{12}{3})^2 = 16$.
Die Theorie liefert für ideale Gase zwischen den beiden Größen den Zusammenhang
$\bar{v} = 0,92 \cdot \sqrt{\overline{v^2}}$.

Trotz des Unterschiedes zwischen den beiden Größen wird zur näherungsweisen Berechnung von Teilchengeschwindigkeiten wegen der geringen Abweichungen häufig die mittlere Geschwindigkeit gleich der Wurzel aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat gesetzt, um eine Vorstellung von den Teilchengeschwindigkeiten zu erhalten. Teilchengeschwindigkeiten lassen sich dann so berechnen:
Aus
$p = \frac{1}{3} \cdot \rho \cdot \overline{v^2}$
folgt unmittelbar
$\overline{v^2} = \frac{3 \cdot p}{\rho}$ bzw. $\bar{v} \approx \sqrt{\frac{3 \cdot p}{\rho}}$.
Wendet man die letzte Gleichung zum Beispiel auf Wasserstoff bei Normalbedingungen ($p = 1013$ mbar, $\rho_H = 0,09\ kg/m^3$) an, so erhält man

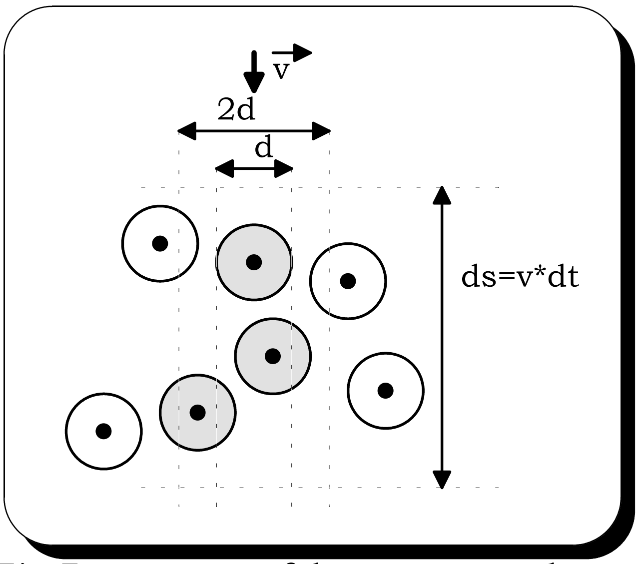
unmittelbar v ≈ 1837 m/s. Die entsprechende Rechnung für Luft (ρ_{Luft} = 1,3 kg/m^3) ergibt v ≈ 483 m/s.

Stoßzahl und mittlere freie Weglänge

Trotz der oben errechneten großen Teilchengeschwindigkeiten dauert es erfahrungsgemäß relativ lange, bis etwa der Duft aus einer geöffneten Parfümflasche in die entfernte Zimmerecke dringt. Der Grund dafür liegt darin, dass die Teilchen sehr oft untereinander zusammenstoßen und dabei im allgemeinen ihre Bewegungsrichtungen ändern. Die Bahnen sind daher keine Geraden, sondern vielfach geknickte Linienzüge (vgl. Brownsche Bewegung).
Die (geradlinige) Bahn zwischen zwei aufeinander folgenden Stößen heißt mittlere freie Weglänge. Zu ihrer Abschätzung sollen folgende Annahmen und Vereinfachungen gemacht werden:

1. Die Teilchen seien Kugeln mit endlichen gleichen Durchmessern.
2. Alle Teilchen bis auf eines seien in Ruhe; dieses eine zwänge sich mit der Geschwindigkeit v durch die Reihen der übrigen hindurch.

Skizze:



Ein Zusammenstoß kommt zustande, wenn der Mittelpunkt eines Teilchens vom Mittelpunkt des bewegten Teilchens weniger als d = 2 · r entfernt ist. Es werden also im Zeitintervall Δt alle Teilchen getroffen, die in einem (mehrfach geknickten) Zylinder mit dem Grundkreisradius d und der Länge s = v · Δt liegen.
Bei der Teilchenzahldichte $n = \frac{N}{V}$ erhält man dann folgende Stoßzahl z* während Δt:
$z* = \frac{N}{V} \cdot V_{Zyl} = n \cdot 4 \cdot r^2 \cdot \pi \cdot v \cdot \Delta t$.
Anmerkung: Die Querschnittsfläche σ = 4 · r^2 · π heißt auch Wirkungsquerschnitt. Berücksichtigt man, dass sich die übrigen Teilchen je ebenfalls bewegen und nicht alle dieselbe Geschwindigkeit haben, so liefert eine von

Maxwell und Clausius durchgeführte schwierige Rechnung einen Korrekturfaktor $\sqrt{2}$. Die mittlere Stoßzahl z wird dann durch die Gleichung
$z = \frac{N}{V} \cdot 4 \cdot r^2 \cdot \pi \cdot v \cdot \sqrt{2} \cdot \Delta t$
beschrieben. Daraus ergibt sich die "Stoßfrequenz" $f = \frac{z}{\Delta t}$ zu
$f = \frac{z}{\Delta t} = \frac{N}{V} \cdot 4 \cdot r^2 \cdot \pi \cdot v \cdot \sqrt{2}$.
Ein Teilchen der Geschwindigkeit v erleidet auf dem Weg s = v · t z Stöße; für die Strecke l zwischen zwei Stößen (= mittlere freie Weglänge) ergibt sich dann
$l = \frac{s}{z} = \frac{v \cdot \Delta t}{z} = \frac{V}{N \cdot 4 \cdot r^2 \cdot \pi \cdot \sqrt{2}}$.

Ein Berechnungsbeispiel möge typische Größenordnungen von mittleren freien Weglängen verdeutlichen: Für Luft unter Normalbedingungen ($\theta = 0\ ^0C$, p = 1013 mbar) gelten $v \approx 450$ m/s und $N/V = 2{,}7 \cdot 10^{25}\ m^{-3}$ sowie $d = 2 \cdot r \approx 3 \cdot 10^{-10}$ m. Es folgt $l = 9{,}26 \cdot 10^{-8}$ m.

Anmerkungen:
1. Die mittlere freie Weglänge ist unter anderem vom Gasdruck abhängig. Während sie bei 760 Torr etwa 10^{-5} cm groß ist, beträgt sie bei 10^{-3} Torr bereits 10 cm und bei 10^{-10} Torr gar 1000 km!
2. Aus der bei Normalbedingungen relativ kleinen mittleren freien Weglänge erklärt sich die verhältnismäßig langsame Ausbreitungsgeschwindigkeit in Luft trotz der hohen mittleren Teilchengeschwindigkeiten der Moleküle.