

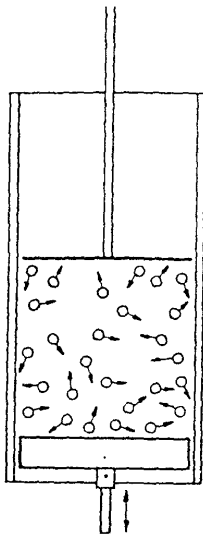
XI. Kinetische Gastheorie

Nachdem wir nun die Begriffe Wärme und Temperatur besprochen haben, wollen wir mit Hilfe dieser beiden Begriffe versuchen, thermodynamische Vorgänge zu beschreiben.

Dabei lernen wir das erste Beispiel einer relativ vollständigen Theorie in der Physik kennen.

Im Allgemeinen sind thermodynamische Vorgänge kompliziert. Deshalb betrachten wir zunächst den einfachsten Fall: ideales Gas. Zur Erinnerung:

Definition IIX.1: Ein Ideales Gas ist ein Gas, in dem die zwischenmolekularen Kräfte null sind und die Moleküle keine Ausdehnung haben (punktförmig sind).



Wie wir bereits festgestellt hatten, kann man sich wie die idealen Gase in einem einfachen Modell veranschaulichen:

Als Modell eines idealen Gases kann man sich ein geschlossenes Volumen vorstellen, in dem elastische Kugeln ohne sich zu berühren regellose Bewegungen ausführen. Selbstverständlich sind die Kugeln nicht immer gleichmäßig über den Raum verteilt. Stellt man sich dem Druck nun so vor, dass die Kugeln an die Gefäßwand treffen, so folgt aus dieser ungleichen Verteilung eine statistische Schwankung der Kraft, die ein eingesperrtes Gas auf einen Kolben ausübt. Dieses Phänomen wollen wir in diesem Kapitel untersuchen.

Wir hatten ideale Gase definiert als Gase, bei denen keine Bindungskräfte zwischen den einzelnen Molekülen existieren. Es gibt einige Gase, die diesem Kriterium nahezu gerecht werden. Physikalischen kann man ideale Gase auch in anderen Fällen realisieren, indem man das Gas hinreichend verdünnt. Die Anziehungskräfte zwischen den einzelnen Molekülen werden dann beliebig klein.

Dieser Idealisierung entspricht der Idealisierung des Massepunktes in der Mechanik. Tatsächlich wollen wir versuchen, das Verhalten der idealen Gase auf mechanische Gesetze zurückzuführen, indem wir die Moleküle als bewegte Massepunkte auffassen.

XI.1 Idealgasgesetze

Zwei wichtige Gesetzmäßigkeiten bei idealen Gasen haben wir bereits in Kapitel IIX und in Kapitel X kennen gelernt. Bevor wir diese Gesetze interpretieren, werden sie hier noch einmal kurz benannt:

1. Gesetz für ideale Gase:

Dieses Gesetz wollen wir zunächst noch einmal anhand eines Versuchs herleiten:

Versuch IX.1: Nachweis des Boyle-Mariottchen Gesetzes

Für diesen Versuchsaufbau benötigen wir einen Zylinder, der mit einem beweglichen Stempel dicht verschlossen ist, und eine Pumpe. In einem Teilraum des Zylinders wird ein ideales Gas eingeschlossen. Die Seite, an der die Pumpe angeschlossen ist, sei mit Luft gefüllt. Jetzt kann mit Hilfe der Pumpe ein Unterdruck im Zylinder

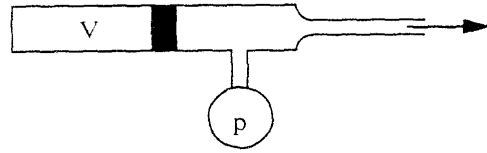


Abbildung XI.1: schematischer Versuchsaufbau zum Boyle-Mariott'schen Gesetz

erzeugt werden. Auf dem Zylinder sind lineare Markierungen angebracht, so dass das Volumen des eingeschlossenen Gases qualitativ gemessen werden kann. Auch der Druck kann gemessen werden. Nun legt man beliebig eine Anfangsstellung fest. Komprimiert man das Gas, so steigt der Druck an. Umgekehrt hat die Erzeugung von Unterdruck zur Folge, dass das Gasvolumen sich ausdehnt.

Empirisch findet man bei diesem Versuch für ideale Gase, dass bei konstanter Temperatur der doppelte Druck aufgewendet werden muss, um das Volumen zu halbieren. Dies gilt natürlich nur, wenn die Menge des Gases konstant gehaltenen wird.

Bis auf Meßungenauigkeiten bei hohen Drucken, wird das Gesetz bestätigt. Die Ungenauigkeiten liegen darin begründet, dass kein ideales Gas verwendet wurde.

Diese Gesetzmäßigkeit hatten wir schon als *Gesetz von Boyle-Mariotte* oder auch nur *Boylesches Gesetz* kennen gelernt.

Merke: Bei gleicher Menge eines Gases und konstanter Temperatur ist das Produkt aus Volumen und Druck konstant:

$$p \cdot V = \text{const} \quad \text{Boyle-Mariotte}$$

2. Gesetz für ideale Gase

I Kapitel X hatten wir für den Zusammenhang zwischen Temperatur und Volumen eines idealen Gases das Gesetz von Gay-Lussac formuliert:

Merke: Ein Gas des Volumens V_0 bei $t_0 = 0^\circ\text{C}$ erfährt bei konstantem Druck bei Erwärmung um $\Delta t = t$ eine **Volumenänderung** von $V(t) = V_0 \left(1 + \frac{1}{273} t\right)$.

Gesetz von Gay-Lussac

Dieses Gesetz besagt, dass das Volumen eines Gases linear mit der Temperatur ansteigt.

Mit der absoluten Temperatur

$$T = t + 273,15$$

folgt aus dem Gesetz

$$V(T) = V_0 \left(1 + \frac{T - 273,15}{273,15}\right)$$

$$\Leftrightarrow V(T) = V_0 \left(1 + \frac{T}{273,15} + \frac{-273,15}{273,15}\right)$$

$$\Leftrightarrow V(T) = V_0 \frac{T}{273,15}$$

mit $T_0 = 0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$

$$\Leftrightarrow V(T) = V_0 \frac{T}{T_0}$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\frac{V}{T} = \frac{V_0}{T_0}}$$

Diese Formel gilt für beliebige Temperaturen T und die dazu gehörigen Volumina V . Bei festem Druck p sind V_0 und T_0 Konstante. Damit folgt

$$\boxed{\frac{V}{T} = \text{const}} \quad \text{für ideale Gase und } p = \text{const}$$

Dieses Gesetz wird manchmal 1. Gesetz von Gay-Lussac genannt. Es ist nur eine äquivalente Formulierung des bereits bekannten Gesetzes von Gay-Lussac.

Merke: Das **1. Gesetz von Gay-Lussac** besagt, dass für ideale Gase bei konstantem Druck $\frac{V}{T} = \text{const}$ gilt.

Der Vergleich der beiden Gesetze zeigt dann eine weiterführende Gesetzmäßigkeit:

Aus $p \cdot V = \text{const}$ für $T = \text{const}$

und $\frac{V}{T} = \text{const}$ für $p = \text{const}$

folgt

$$\boxed{\frac{pV}{T} = \text{const}}$$

Dieses Gesetz gilt für die feste Menge eines idealen Gases.

Um die folgenden Rechnungen zu vereinfachen, muss eine neue Größe eingeführt werden. Das Modell des idealen Gases lässt bereits vermuten, dass diese Konstanten aus den Gesetzen für ideale Gase von der Anzahl der Moleküle in einem Gasvolumen abhängen. Deshalb definiert man eine Hilfsgröße, die ein Maß dafür ist, wie viele Moleküle in einem Gasvolumen sind. Diese Größe heißt mol und wird aus messtechnischen Gründen definiert als

Definition XI.1: Ein mol ist die Stoffmenge eines Gases, die ebenso viele

Moleküle enthält wie zwölf Gramm C^{12} , nämlich N_A .

In 12 g C^{12} sind $6,022 \cdot 10^{23}$ Moleküle. Damit entspricht ein Mol des Stoffes C^{12} genau einer Menge von 12 g. Diese Anzahl, die aus messtechnischen Gründen über C^{12} definiert wurde, wird Avogadro-Zahl genannt.

Definition XI.2: Die Avogadro-Zahl ist die Anzahl der Moleküle in einem mol.

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \frac{\text{Moleküle}}{\text{mol}}.$$

Der Vorteil dieser Definition liegt darin, dass man mit dieser festgelegten Stoffmenge immer eine Menge Gas beschreiben kann, die dieselbe Menge Moleküle besitzt. Aus der Überlegung, dass 12g C^{12} $6,022 \cdot 10^{23}$ Moleküle besitzt, kann man die durchschnittliche Masse eines Moleküls angeben. Ferner definiert man

Definition XI.3: Die relative Molekülmasse M_r eines Stoffes entspricht einem Zwölftel der Masse von C^{12} mal der Molekülmasse.

$$M_r = \frac{\text{Molekülmasse}}{\frac{1}{12} \text{Masse von } C^{12}}.$$

Damit entspricht die relative Molekülmasse ungefähr der Summe der Atomgewichte, als z.B. bei H_2O ist $M_r = 18$. Diese Näherung kann gut für Überschläge der Größenordnungen genutzt werden.

Abschließend definiert man die Molmasse M , d.h. die Masse, die ein mol eines Stoffes einnimmt.

Definition XI.4: Die Molmasse M ist das Produkt aus der Masse eines Moleküls und der Anzahl der Moleküle in einem mol.

$$M = N_A \cdot \text{Molekülmasse} = M_r \frac{\text{g}}{\text{mol}}.$$

Die Einheit der Molmasse ist gebunden an die Dimension.

Abschließend definieren wir noch die Molwärme:

Definition XI.5: Die Molwärme ist das Produkt aus der spezifischen Wärme eines Stoffes und seiner Molmasse: Molwärme = Mc .

Mit Hilfe dieser Größen wollen wir nun die Proportionalitätskonstante aus dem Gesetz

$$\frac{pV}{T} = \text{const}$$

bestimmen. Dabei bezeichnen wir die Größen, die sich auf die Stoffmenge von einem mol beziehen nun mit dem Index m .

Eine Konsequenz des Gesetzes ist, dass ein mol eines idealen Gases unter gleichen Bedingungen immer das gleiche Volumen V_m annimmt. Unter Normalbedingungen, d.h.

$$T_0 = 273,15 \text{ K und } p_0 = 101,325 \text{ kPa}$$

beträgt dieses Volumen $V_{m_0} = 22,4138 \text{ l pro mol.}$

Dieses Volumen nennt man molares Normvolumen.

Merke: Ein mol eines idealen Gases nimmt bei $T_0 = 273,15 \text{ K}$ und $p_0 = 101,325 \text{ kPa}$ das **molare Normvolumen V_{m_0}** =

22,4138 l pro mol ein.

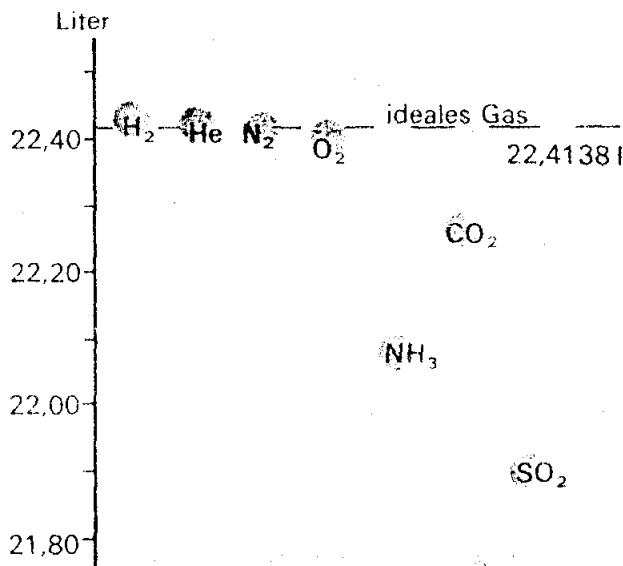


Abbildung XI.2: Mißt man das molare Volumen einiger Gase, so sieht man, daß annähernd ideale Gase dasselbe molare Normvolumen haben.

Das Volumen für n mol berechnet sich dann als

$$V = V_m n.$$

damit ergibt sich aus

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0 V_0}{T_0}$$

mit $V_0 = V_{m_0} n$

$$\frac{p \cdot V_m \cdot n}{T} = \frac{p_0 \cdot V_{m_0} \cdot n}{T_0}$$

$$\Leftrightarrow \frac{p \cdot V_m}{T} = \frac{p_0 \cdot V_{m_0}}{T_0}$$

Der Vergleich mit der ursprünglichen Gleichung zeigt, dass $\frac{p_0 \cdot V_{m_0}}{T_0}$ unsere gesuchte Konstante ist. Damit lässt sich diese Naturkonstante berechnen. Sie wird universelle Gaskonstante genannt und mit R bezeichnet.

Merke: Die **universelle Gaskonstante** $R = \frac{p_0 \cdot V_{m_0}}{T_0}$ beträgt

$$R =$$

bzw. in nicht SI-Einheiten $R =$.

Damit können wir das Gesetz jetzt formulieren:

$$\frac{p \cdot V}{T} = R \cdot n \quad \text{für } n \text{ mol}$$

oder mit $V = V_m n$

$$\frac{p \cdot V_m}{T} = R \quad \text{für ein mol}$$

Dieses Gesetz hatten wir Idealgasgesetz genannt

Idealgasgesetz:

$$\frac{p \cdot V}{T} = R \cdot n \quad \frac{p \cdot V_m}{T} = R$$

für n mol für 1 mol

Dieses Gesetz enthält bereits alles, was wir für die Zustandsberechnung idealer Gase wissen müssen. Es sei noch einmal erwähnt, dass diese Gesetzmäßigkeiten streng genommen nur für ideale Gase gelten, aber auch eine gute Näherung für reale Gase sind, solange diese ausreichend verdünnt sind. Dann ist das Volumen von einem mol groß und folglich die Temperatur hoch und der Druck klein.

Umgekehrt kann man nun aus dem Idealgasgesetz die beiden anfangs zugrunde gelegten Gesetze für ideale Gase und noch ein weiteres Gesetz ableiten.

Betrachten wir zunächst das Boyle-Mariott'sche Gesetz:

Gegeben sei $T = \text{const.}$

Dann folgt aus $\frac{p \cdot V}{T} = R \cdot n$

$$\Leftrightarrow p \cdot V = R \cdot n \cdot T$$

mit R, n und $T = \text{const}$ \Leftrightarrow $p \cdot V = \text{const}$

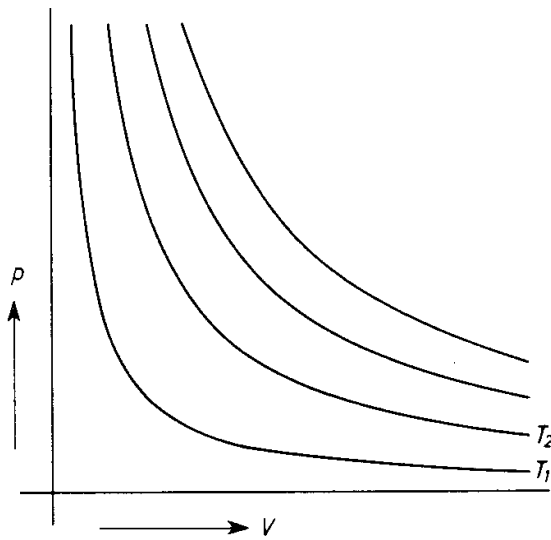


Abbildung XI.3: Isotherme

Im p/V-Diagramm führt die Gleichung $p(V) = \frac{1}{V} \text{const}$ zu Hyperbeln, die je nach Temperatur T steiler oder flacher verlaufen. Je größer T ist, desto größer ist auch $p \cdot V$; die Hyperbeln sind steiler. Diese Graphen der Gleichung des Boyle-Mariott'schen Gesetzes werden Isotherme genannt.

Merke: Der 1.Spezialfall des Idealgasgesetzes ist das
Boyle-Mariott'sche Gesetz mit $T = \text{const}$.
 Der **hyperbelförmige** Graph im p/V-Diagramm wird **Isotherme** genannt.

Betrachten wir nun das 1. Gesetz von Gay-Lussac:

Gegeben sei $p = \text{const.}$

Dann folgt aus $\frac{p \cdot V}{T} = R \cdot n$

$$\Leftrightarrow \frac{V}{T} = R \cdot n \frac{1}{p}$$

mit R, n und $p = \text{const}$ $\Leftrightarrow \frac{V}{T} = \text{const}$

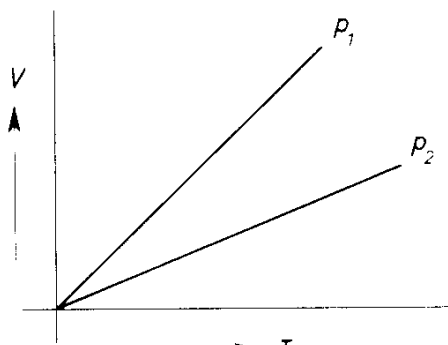


Abbildung XI.4: Isobare

Mit der obigen Rechnung folgt daraus auch die Gleichung

$$V(t) = V_0 \left(1 + \frac{1}{273} t \right)$$

Im V/T-Diagramm führt die Gleichung $V(T) = T \cdot \text{const}$ zu Geraden, die je nach Druck p steiler oder flacher verlaufen. Je kleiner p ist, desto größer ist $V(T)$; die Geraden sind steiler. Diese Graphen der Gleichung des 1. Gesetzes

von Gay-Lussac werden Isobare genannt.

Merke: Der 2.Spezialfall des Idealgasgesetzes ist das
1. Gesetz von Gay-Lussac mit $p = \text{const.}$
 Der **lineare** Graph im V/T-Diagramm wird **Isobare** genannt.

Abschließend berechnen wir, was bei konstantem Volumen aus der Idealgleichung folgt:

Gegeben sei $V = \text{const.}$

Dann folgt aus $\frac{p \cdot V}{T} = R \cdot n$

$$\Leftrightarrow \frac{p}{T} = R \cdot n \cdot \frac{1}{V}$$

mit R, n und $V = \text{const}$ $\Leftrightarrow \frac{p}{T} = \text{const}$

Eine analoge Rechnung zu oben liefert daraus die Gleichung

$$p(t) = p_0 \left(1 + \frac{t}{273}\right)$$

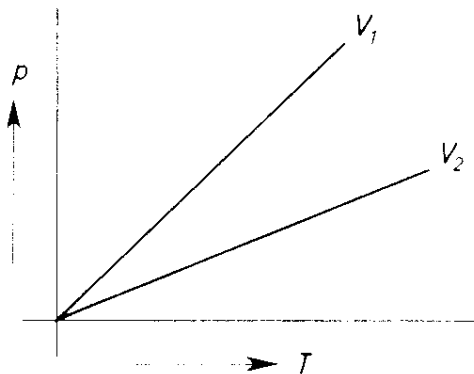


Abbildung XI.5: Isochore

Dieses Gesetz wird 2.Gesetz von Gay-Lussac genannt.

Im p/T-Diagramm führt die Gleichung $p(T) = T \cdot \text{const}$ zu Geraden, die je nach Volumen V steiler oder flacher verlaufen. Je kleiner V ist, desto größer ist $V(T)$; die Geraden sind steiler. Diese Graphen der Gleichung des 2. Gesetzes von Gay-Lussac werden Isochore

genannt.

Merke: Der 3.Spezialfall des Idealgasgesetzes ist das
2. Gesetz von Gay-Lussac mit $p = \text{const.}$

$$p(t) = p_0 \left(1 + \frac{t}{273}\right)$$
 Der **lineare** Graph im p/T-Diagramm wird **Isochore** genannt.

XI.2 Kinetische Gastheorie

Wenn ideale Gase mit so einfachen Gesetzen beschreiben werden können, dann muss das einen tieferen Grund haben. Zudem gelten die gleichen Gesetze für gleich viele Moleküle, wobei die Gültigkeit um so besser ist, je dünner das Gas ist.

Diese Überlegungen führten 1857 dazu, dass der deutsche Physiker Rudolf Clausius (1822 - 1888) den Zusammenhang zwischen der Mechanik und der Wärmelehre aufdeckte. Mit dem Versuch, die Idealgasgesetze aus dem mikroskopischen Verhalten der Moleküle zu verstehen, die im Sinne der Mechanik Massepunkt darstellen, begründete Clausius die kinetische Gastheorie.

Dabei gehen wir wieder auf das inzwischen vertraut gewordene Modell eines idealen Gases zurück, bei dem die Moleküle sich wie elastische Kugeln ohne Ausdehnung verhalten. Mit diesen beiden Annahmen:

1. die Moleküle sind Punktmassen
2. sie führen nur elastische Stöße aus

kann man überlegen, was im Inneren eines mit Gas gefüllten Gefäßes passiert. Dabei kann man zunächst berechnen, wie eine Punktmasse sich bewegt. Danach wird es jedoch schwierig, jede einzelne Punktmasse der immerhin N_A Moleküle pro mol zu untersuchen. Die große Zahl erlaubt es uns aber, einen guten Mittelwert zu bilden. Im Klartext heißt das: Für den Zustand eines Idealen Gases ist nur eine statistische Beschreibung über Mittelwertbildungen möglich; diesem Umstand verdankt dieses Themengebiet der Wärmelehre seinen Namen:

Statistische Mechanik.

Merke: Die kinetische Gastheorie untersucht mit Hilfe der statistischen Mechanik den empirisch gefundenen Zusammenhang von Druck p , Volumen V und Temperatur T .

Betrachten wir nun ein Volumen V , in dem sich ein ideales Gas befindet. Der Einfachheit halber wählen wir das Volumen in Form eines Quaders mit quadratischer Stirnfläche a^2 und der Länge ℓ .

Dann gilt für das Volumen des Quaders

$$V = a^2 \cdot \ell$$

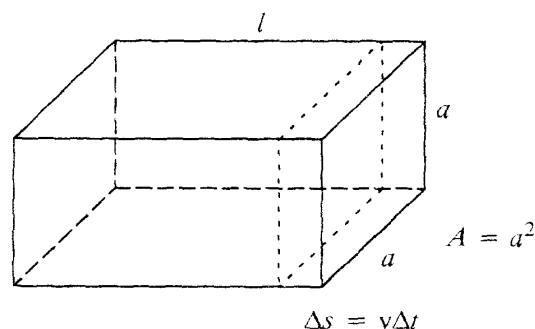
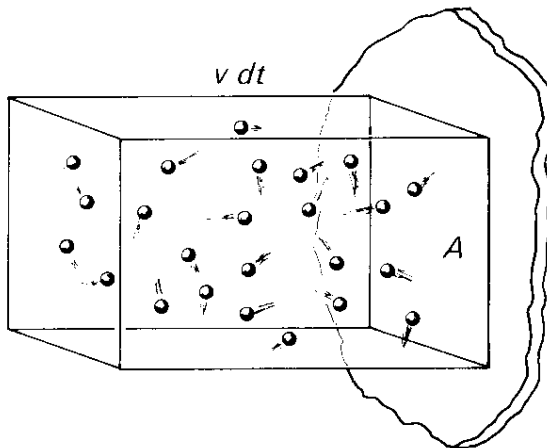


Abbildung XI.6: Quaderförmiges Gasvolumen



In diesem Volumen bewegen sich N Moleküle der Masse m regellos hin und her.

Abbildung XI.7: In diesem Quader bewegen sich die Moleküle regellos hin und her

Wie lässt sich in diesem Modell der Druck auf die Wände des Gefäßes aus der Molekülbewegung herleiten?

Um diese Frage zu beantworten betrachten wir wie angekündigt zunächst ein Molekül, das auf seinem Flug auf eine Wand trifft. Wir gehen davon aus, dass dieses Molekül nicht senkrecht auf die Wand treffe. Beim Stoß an der Wand wird ein Impuls übertragen, das wissen wir aus der Mechanik. Wir berechnen deshalb den Impuls, weil wir damit über die Beziehung der Kraft als Änderung des Impulses mit der Zeit und schließlich mit der Definition des Drucks als Kraft pro Fläche den Druck berechnen wollen.

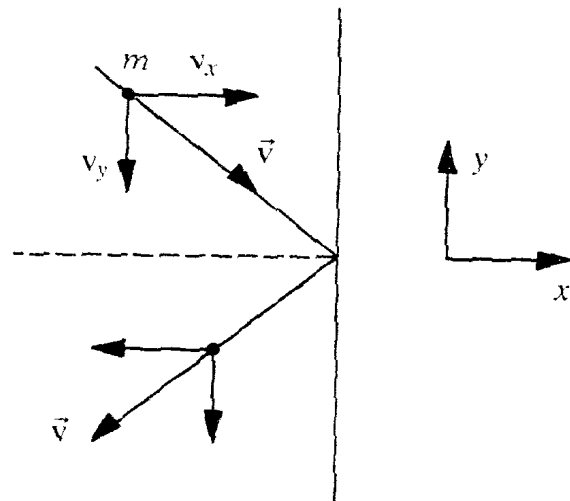


Abbildung XI.8: Stoßvorgang eines Moleküls

Die Änderung des Impulses berechnet sich dabei aus

$$\Delta \vec{p} = m \Delta \vec{v}$$

Legen wir nun das Koordinatensystem so, dass die y -Achse längs der angestoßenen Wand verläuft, und die x -Achse senkrecht dazu, so können wir den Geschwindigkeitsvektor geschickt zerlegen: Die y -Komponente des Geschwindigkeitsvektors bleibt beim Stoß erhalten, während die x -Komponente ihr Vorzeichen ändert. Diese Geschwindigkeitsänderung

$$\Delta \vec{v} = 2v_x$$

führt zu einer Impulsänderung $\Delta p = 2mv_x$.

Nun können wir davon ausgehen, dass unser Molekül nicht nur einmal an eine Wand stößt, sondern auf seinem Weg ohne Energieverlust immer wieder Wände treffen wird.

Wie häufig aber trifft unser Molekül auf eine Wand?

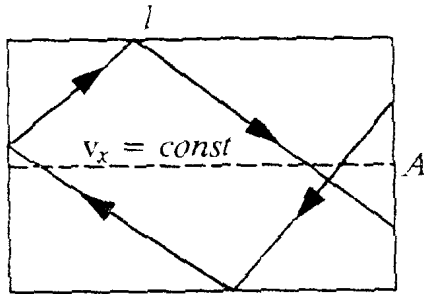


Abbildung XI.9: Flugbahn eines Moleküls

Diese Frage ist einfach zu beantworten: Wir wissen, dass der Betrag der Geschwindigkeit des Moleküls in x-Richtung konstant ist, da die Reflexion immer elastisch erfolgt und die y-Komponente erhalten bleibt. Aus der Mechanik kennen wir das Gesetz für die benötigte Zeit t um eine Strecke x mit konstanter Geschwindigkeit v zurück zulegen.

$$v = \frac{x}{t}$$

In unserem Fall muss eine Strecke von der zweifachen Länge ℓ des Quaders zurück gelegt werden, damit das Molekül wieder an dieselbe Wand stößt.

Dann gilt

$$\Delta t = \frac{2\ell}{v_x}$$

Die Kraft, die das Teilchen auf die Fläche A , also eine Wand, ausübt ist dann

$$\begin{aligned} F &= \frac{\Delta p}{\Delta t} \\ \Leftrightarrow F &= \frac{2mv_x}{\frac{2 \cdot \ell}{v_x}} \\ \Leftrightarrow F &= \frac{m}{\ell} v_x^2 \end{aligned}$$

Der Druck auf die Fläche A , der durch unser eines Molekül erzeugt wird ist dann

$$\begin{aligned} \text{wegen } p &= \frac{F}{A} & p &= \frac{m}{\ell A} v_x^2 \\ \text{mit } V &= \ell \cdot A & \Leftrightarrow p &= \frac{m}{V} v_x^2 \end{aligned}$$

Wie viel Druck üben nun N Moleküle auf diese Wand aus?

Das kann einfach über Summenbildung berechnet werden:

$$p = \sum_{i=1}^N p_i$$

$$\Leftrightarrow p = \frac{m}{V} \sum_{i=1}^N v_{x_i}^2$$

Nun müssen wir versuchen, diese Summe zu interpretieren. Dazu erweitern wir mit N:

$$\Leftrightarrow p = \frac{m}{V} \cdot N \cdot \frac{\sum_{i=1}^N v_{x_i}^2}{N}$$

In der Statistik wird die Summe über mehrere Werte geteilt durch die Anzahl der Werte als Mittelwert eingeführt. Damit definieren wir die mittlere Geschwindigkeit als

Definition XI.6: Die mittlere Geschwindigkeit $\overline{v_x^2}$ definiert man als $\frac{\sum_{i=1}^N v_{x_i}^2}{N}$.

Mit dieser Definition folgt

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

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

Diese Größe ist eine rein statistische Größe. Wir brauchen jedoch eine messbare Größe, die uns in Versuchen zugänglich ist.

Mit

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

gilt auch

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$$

Wir nutzen jetzt aus, dass alle drei Raumrichtungen statistisch gleichberechtigt sind, d.h. dass keine Richtung bei der regellosen Bewegung der Moleküle bevorzugt wird.

Dann gilt

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

Damit folgt aus

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

direkt

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

Diese Gleichung wird Grundgleichung der kinetischen Gastheorie genannt.

Grundgleichung der kinetischen Gastheorie:

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

Jetzt haben wir den Druck, der auf eine Gefäßwand wirkt, aus der mechanischen Betrachtung der Gasmoleküle erklärt und einen Zusammenhang hergeleitet. Im Anschluss müssen wir uns fragen, wie die Temperatur als Folge der Bewegung der Moleküle aufzufassen ist:

Was ist die Temperatur T?

Um diese Frage zu beantworten betrachten wir wieder ein mol eines idealen Gases. Wir haben zwei wichtige Gleichungen kennen gelernt:

1. das Idealgasgesetz
$$\frac{p \cdot V_m}{T} = R$$

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

Diese beiden Gleichungen wollen wir nun vergleichen. Dazu formen wir zunächst das Idealgasgesetz um in die Form
$$p \cdot V_m = R \cdot T \quad \neg$$

Nun betrachten wir die Grundgleichung der kinetischen Gastheorie für die Stoffmenge 1 mol: mit $N = N_A$ Molekülen in einem mol und dem Volumen V_m , das ein mol einnimmt gilt

$$p \cdot V_m = m \cdot N_A \cdot \frac{1}{3} \overline{v^2} \quad -$$

Der Vergleich von \neg und $-$ zeigt, dass gilt

$$R \cdot T = m \cdot N_A \cdot \frac{1}{3} \overline{v^2}$$

$$\Leftrightarrow R \cdot T = m \cdot N_A \cdot \frac{1}{3} \overline{v^2}$$

erweitert mit 2
$$\Leftrightarrow R \cdot T = \frac{2}{3} \cdot N_A \cdot \frac{1}{2} \cdot m \cdot \overline{v^2}$$

In dieser Gleichung ist der Ausdruck für die mittlere kinetische Energie eines $\overline{W_K}$ Moleküls

enthalten. Mit $\overline{W_K} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot \overline{v^2}$ folgt
$$R \cdot T = \frac{2}{3} \cdot N_A \cdot \overline{W_K}$$

$$\Leftrightarrow \frac{R}{N_A} \cdot T = \frac{2}{3} \cdot \overline{W_K}$$

Man fasst nun die beiden Naturkonstanten R und N_A zusammen, um die Rechnung mit dieser Gleichung zu vereinfachen

Definition XI.7: Die Boltzmann-Konstante wird definiert als $k = \frac{R}{N_A}$.

Damit ist $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$.

Mit dieser Abkürzung folgt

$$k \cdot T = \frac{2}{3} \cdot \overline{W_K}$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\frac{3}{2} kT = \overline{W_K}}$$

Diese Gleichung gibt den wichtigen Zusammenhang der mittleren kinetischen Energie eines Moleküls mit der Temperatur an. Da dieser Zusammenhang einer der wichtigsten der kinetischen Gastheorie ist, wollen wir ihn näher untersuchen.

Durch diese Beziehungen erhält die absolute Temperatur, die zunächst rein formal zur vereinfachenden Darstellung der Gasgesetze eingeführt wurde, eine anschauliche, physikalische Bedeutung. Offensichtlich wird nicht nur der Druck eines Gases, sondern auch seine Temperatur durch die Bewegungen seiner Teilchen bestimmt.

Dabei kommt es aber nur auf die ungeordnete oder thermische Bewegung der Teilchen an und nicht auf eine allen Molekülen gemeinsame, überlagerte Bewegung. Temperatur und Druck sind statistische Größen, die sich nur auf eine sehr große Anzahl von Teilchen beziehen lassen. Durch die kinetische Deutung der Temperatur wird jetzt auch die Bezeichnung absoluter Nullpunkt verständlich. Für $T = 0 \text{ K}$ ist auch $\overline{W_K} = 0$, d.h. die Teilchen sind in Ruhe. Da die kinetische Energie keine negativen Werte annehmen kann, ist dies der kleinste überhaupt mögliche Wert.

Auf ein einzelnes Teilchen des Gases entfällt der Energieanteil $\frac{3}{2} kT$. Da wir festgestellt hatten, dass keine Raumrichtung bevorzugt wird, besitzt jedes Teilchen entsprechend den drei räumlichen Richtungen drei voneinander unabhängige Bewegungsmöglichkeiten. Man sagt kurz: jedes Teilchen besitzt drei Freiheitsgrade der Translation. Besteht das Molekül nicht nur aus einem Atom, so hat es zusätzlich die Bewegungsfreiheit, sich um bestimmte Achsen zu drehen. Ein solches Molekül kann zusätzlich drei Freiheitsgrade der Rotation besitzen, je nachdem, ob die Drehachse raumfest ist (1 Freiheitsgrad) oder ob sie sich in einer Ebene bewegen kann (2 Freiheitsgrade) bzw. ob die Drehachse frei im Raum beweglich ist. Diese Überlegung zu einem späteren Zeitpunkt in der Experimentalphysik vertieft.

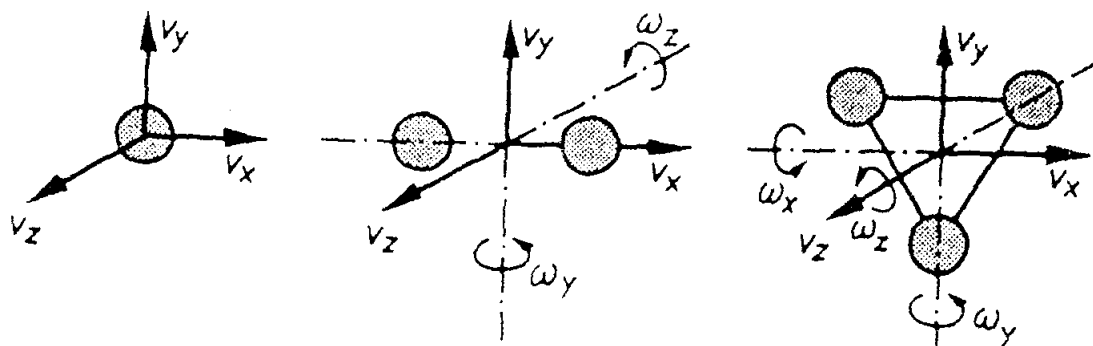


Abbildung XI.10 Freiheitsgrade ein-, zwei- und dreiatomiger Moleküle:

- a) 3 Freiheitsgrade der Translation
- b) 3 Freiheitsgrade der Translation und 2 der Rotation
- c) 3 Freiheitsgrade der Translation und 3 der Rotation

XI.3 Geschwindigkeitsverteilung

In den nächsten beiden Kapiteln wollen wir untersuchen, mit welcher kinetischen Energie, d.h. mit welcher Geschwindigkeit die Moleküle eines idealen Gases fliegen. Da sich die Geschwindigkeit nicht für jedes Molekül einzeln berechnen lässt, betrachten wir die sogenannte Geschwindigkeitsverteilung $n(v)$, d.h. die Häufigkeit, mit der die Moleküle eine feste Geschwindigkeit haben. Bevor wir die Geschwindigkeitsverteilung aber exakt berechnen, wollen wir uns ein Verständnis darüber beschaffen, in welcher Größenordnung wir uns bewegen.

$$\begin{aligned} \text{Die Gleichung besagt} & \quad \frac{3}{2} kT = \frac{1}{2} m \overline{v^2} \\ & \Leftrightarrow \frac{3kT}{m} = \overline{v^2} \\ \text{mit } k = \frac{R}{N_A} & \quad \Leftrightarrow \frac{3RT}{mN_A} = \overline{v^2} \\ \text{mit der Molmasse } M = mN_A & \quad \Leftrightarrow \frac{3RT}{M} = \overline{v^2} \\ & \quad \Leftrightarrow \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \end{aligned}$$

Bei einer Temperatur von $T = 293 \text{ K}$, also $t = 20^\circ\text{C}$, und einer Molmasse $M = 32$

$$\frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{ entspricht das einer Geschwindigkeit} \quad \sqrt{\overline{v^2}} = 478 \frac{\text{m}}{\text{s}} \quad \text{für } \text{O}_2$$

$$\text{bzw.} \quad \sqrt{\overline{v^2}} = 1700 \frac{\text{m}}{\text{s}} \quad \text{für } \text{H}_2, \text{ ein leichteres Molekül.}$$

Die Geschwindigkeitsverteilung wurde erstmals 1920 von dem deutschen Physiker Otto Stern ausgeführt.¹

Prinzip dieses Versuchs ist es, die Geschwindigkeit eines scharf begrenzten Molekular- oder Atomstrahls zu messen. Zu diesem Zweck lässt man Gas aus einem Behälter strömen. Dieses strömende Gas wird durch zwei Kollimatorschlitze gebündelt. Die Geschwindigkeit dieser Atome kann man sehr einfach mit zwei Zahnrädern, die im Abstand s auf einer gemeinsamen Achse so montiert sind, dass ein Teilchen die ruhenden Scheiben durch die Löcher passieren kann, messen. Passiert ein Teilchen die erste Scheibe, so legt es danach einen Weg s zurück bis

¹ Otto Stern lebt von 1888 bis 1960. Er emigrierte 1933 aus Deutschland in die USA, wo er im Jahr 1943 den Nobelpreis verliehen bekam.

zur zweiten Scheibe. Diese befindet sich aber nicht in Ruhe sondern rotiert mit der Winkelgeschwindigkeit ω . Das zweite Loch ist also gegenüber dem ersten Loch um den Winkel Θ verschoben. Für die zur Drehung benötigte Zeit gilt dann $t = \Theta/\omega$. In dieser Zeit hat das Teilchen die Strecke s zurückgelegt mit der konstanten Geschwindigkeit v , also gilt $t = \frac{s}{v}$. Ein Vergleich dieser beiden Beziehungen zeigt, dass die Geschwindigkeit v des Moleküls oder Atoms zu berechnen ist aus. Variiert man nun die Winkelgeschwindigkeit, so kann man mit einem Detektor messen, mit welcher Geschwindigkeit v wie viele Teilchen fliegen.

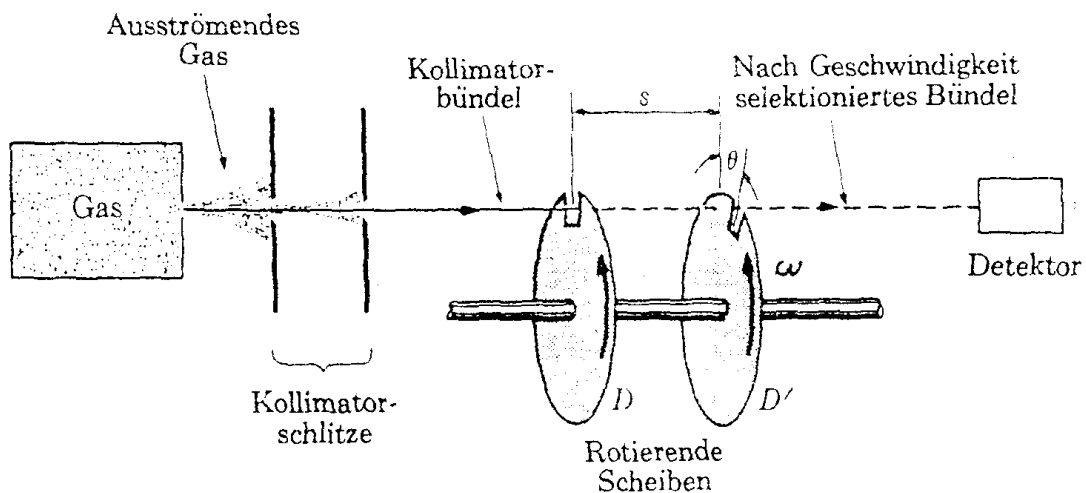


Abbildung XI.11: Schematischer Aufbau des Versuchs von Stern

Dieser Versuch ist leider sehr empfindlich und in der Vorlesung nicht nachzumachen. Deshalb betrachten wir einen Versuch mit unserem 'Gasmodell'. Dabei können wir die Geschwindigkeitsverteilung betrachten und zudem nachweisen, dass unser Modell auch in diesem Aspekt die Wirklichkeit ganz gut beschreibt.

Versuch XI.1: Geschwindigkeitsverteilung

Bei unserem Versuch wird ein Glaszylinder mit leichten Kugeln gefüllt und auf eine Rüttelplatte gestellt. Ein frei beweglicher Stempel drückt im Ruhezustand auf die Kugeln. In dieser Stellung kann man ablesen, welches Volumen die nicht-bewegten 'Gasmoleküle' einnehmen.

Im ersten Versuchsteil betrachten wir den Stempel, während wir die Rüttelplatte starten und damit die Gasmoleküle in Bewegung versetzen. Wir beobachten, dass der Stempel steigt. Offensichtlich erzeugt unser 'Gas' einen Druck auf das Gefäß.

Im zweiten Teil öffnen wir ein kleines Loch an einer Seite des Zylinders. Durch dieses Loch verlassen nun gelegentlich Kugeln das Gefäß. Ein Sortiergerät neben dem Gefäß fängt die Kugel auf und zeigt damit die Häufigkeit der Flugweite, sprich der Geschwindigkeit. Läuft der Versuch eine längere Zeit, so beobachtet man die in der Abbildung gezeigte Verteilung.

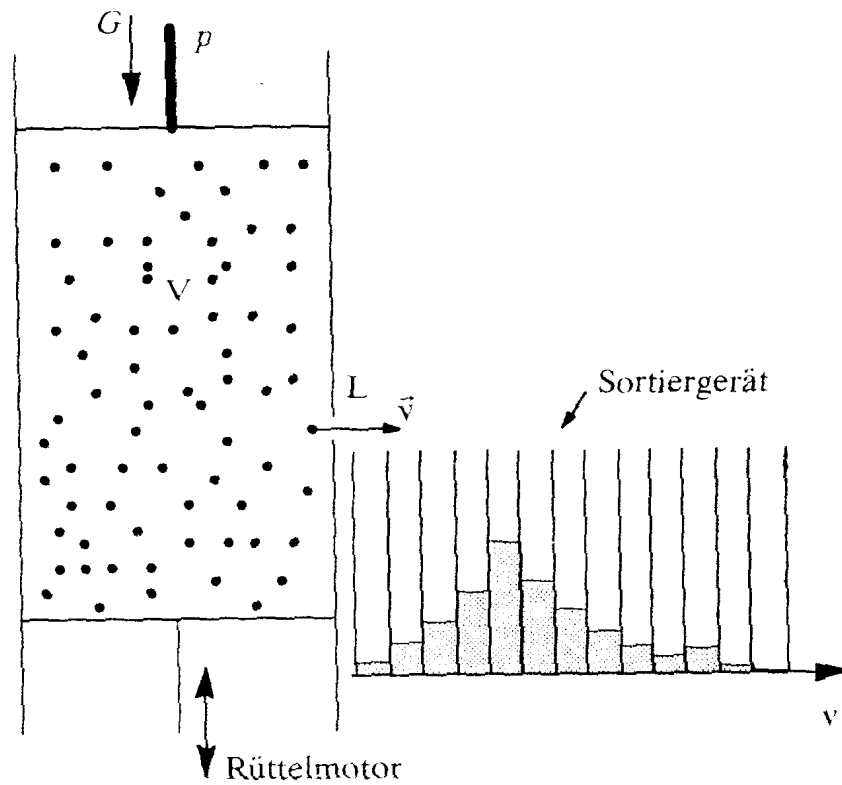


Abbildung XI.12 : Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle eines Gasmodells

Im letzten Versuchsteil wollen wir das Boyle-Mariott'sche Gesetz bewahrheiten. Hierzu legen wir verschiedene Massen auf den Stempel und messen bei gleicher Rüttelbewegung das Volumen des Gases mittels einer auf den Zylinder gezeichneten Skala. Da der Druck des Gases durch die Rüttelplatte gleich bleibt, der Druck durch die Gewichte jedoch vergrößert wird, muss das Volumen sich verringern. Berücksichtigt man bei der Berechnung des Produktes von Volumen und Gesamtdruck das anfänglich gemessene Eigenvolumen des Gases, so kann man mit diesem Aufbau das Boyle-Mariott'sche Gesetz auf 10% genau bestätigt finden.

Die Geschwindigkeitsverteilung für ideale Gase haben alle eine charakteristische Form. Die Geschwindigkeitsverteilung ist von der Temperatur abhängig: Je größer die Temperatur und damit die kinetische Energie der Moleküle ist, desto weiter fliegen sie. Bevor wir die Geschwindigkeitsverteilung jedoch genau herleiten und interpretieren, betrachten wir zuvor qualitativ die Geschwindigkeitsverteilung $n(v)$ zweier idealer Gase:

Geschwindigkeitsverteilung $n(v)$ von Stickstoff-Molekülen

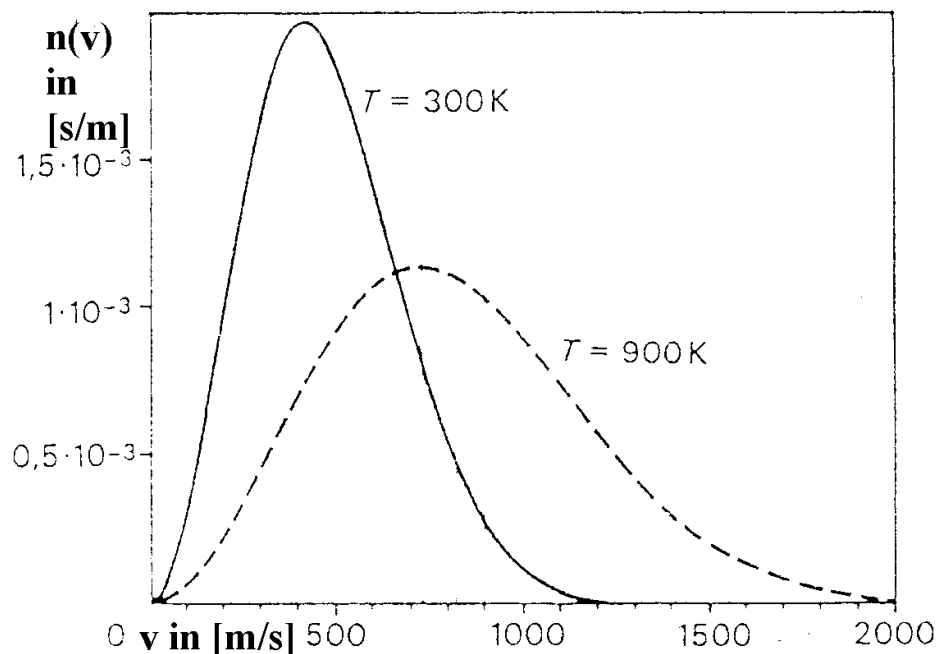


Abbildung XI.13 : Geschwindigkeitsverteilung von N_2 -Molekülen

Geschwindigkeitsverteilung $n(v)$ von Luft-Molekülen

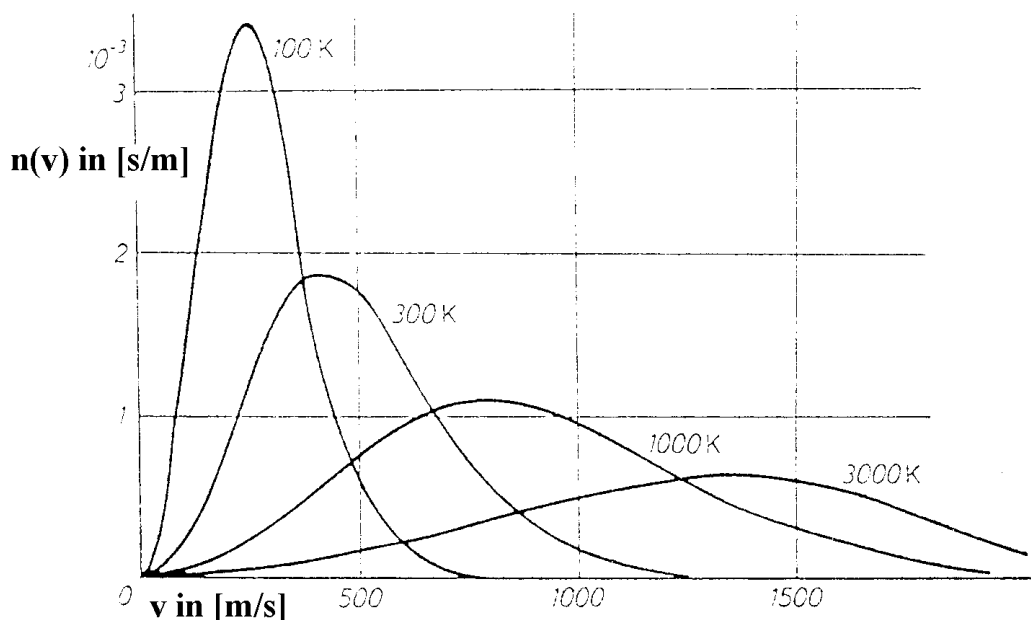


Abbildung XI.14: Geschwindigkeitsverteilung von Luft

Unabhängig von der Verschiebung durch die Temperatur kann man den beiden Diagrammen eine charakteristische Form der Graphen entnehmen. Unterhalb der häufigsten Geschwindigkeit, d.h. im ansteigenden Teil des Graphen verläuft dieser parabolisch. Hier scheint $n(v) \sim v^2$ zu sein. Im fallenden Teil des Graphen sieht man einen exponentiellen Verlauf, also $n(v) \sim e^{-v}$.

XI.4 Theoretische Berechnung von $n(v)$

In diesem Kapitel wollen wir die grob skizzierten Geschwindigkeitsverteilungen und deren Abhängigkeiten von den Zustandsgrößen eines Gases theoretisch herleiten. Diese Berechnung ist leider nicht ganz trivial, führt aber zu einer der wichtigsten Formeln der Physik allgemein, die auch in anderen Bereichen Gültigkeit hat.

Zunächst leiten wir die sogenannte ‘Boltzmann-Verteilung’ her:

XI.4.1 Boltzmann-Verteilung

Der österreichische Physiker Ludwig Boltzmann, 1844 - 1906, leitete ausgehend von der barometrischen Höhenformel eine Beziehung her zwischen Energie und Teilchendichte der Gasmoleküle in einem idealen Gas. Für diese Herleitung betrachten wir, wie gesagt, zunächst die Barometrische Höhenformel:

$$\frac{p}{p_0} = \exp\left(-\frac{\rho_0 g h}{p_0}\right).$$

Diese Formel beschreibt die Druckverteilung von Gas unter dem Einfluss der Schwerkraft (vgl. Kapitel IX.6 S.221).

Mithilfe der Idealgasgesetze können wir den Exponenten umformen, wobei wir zunächst annehmen, es handele sich um ein mol Gas. Dann folgt mit dem Volumen eines mol V_m , der Masse M eines mol des Gases und der Masse m eines Moleküls

$$\text{mit } \rho_0 = \frac{M}{V_m} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{p}{p_0} = \exp\left(-\frac{Mgh}{V_m p_0}\right)$$

$$\text{mit } M = m \cdot N_A \quad \Leftrightarrow \quad \frac{p}{p_0} = \exp\left(-\frac{m \cdot N_A g h}{V_m p_0}\right)$$

mit dem Idealgasgesetz für ein mol

$$V_m p_0 = RT \quad \Leftrightarrow \quad \frac{p}{p_0} = \exp\left(-\frac{m \cdot N_A g h}{RT}\right)$$

$$\Leftrightarrow \quad \frac{p}{p_0} = \exp\left(-\frac{mgh}{\frac{RT}{N_A}}\right)$$

$$\text{mit } k = \frac{R}{N_A} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{p}{p_0} = \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right)$$

Der Ausdruck mgh gibt die potentielle Energie W_p eines Moleküls im Schwerfeld wieder.

$$\text{Mit } W_p = mgh \quad \Leftrightarrow \quad \frac{p}{p_0} = \exp\left(-\frac{W_p}{kT}\right)$$

Nun schreiben wir noch den Druck p um, indem wir die Teilchenzahldichte betrachten. Dabei definieren wir die Teilchenzahldichte n in Analogie zur Massendichte als Quotient aus den in einem Volumen V enthaltenen Teilchen N und dem Volumen.

Definition XI.8: Die Teilchenzahldichte n ist der Quotient aus den in einem

$$\text{Volumen } V \text{ enthaltenen Teilchen } N \text{ und dem Volumen: } n = \frac{N}{V}.$$

Bei konstanter Temperatur ist die Teilchenzahldichte n proportional zum Druck, da $p \cdot V \sim N$ ist bei konstantem T . Betrachten man ferner die Masse M als konstant, so folgt

$$\frac{n}{n_0} = \exp\left(-\frac{W_P}{kT}\right)$$

Diese Gleichung ist die Boltzmann-Verteilung.

Merke: Das Verhältnis der Teilchenzahldichte von der potentielle Energie der Moleküle eines idealen Gases wird gegeben durch die **Boltzmann-Verteilung**

$$\frac{n}{n_0} = \exp\left(-\frac{W_P}{kT}\right).$$

Anders ausgedrückt gibt diese Gleichung wieder, wie die Teilchenzahldichten n und n_0 sich verhalten, wenn sie an diesen Orten die potentielle Energie W und W_0 haben. Potentielle Energie kann dabei Schwereenergie, aber auch z.B. elektrische Energie sein. Deshalb formuliert man für allgemeine Energiezustände W_i eine Aussage über die Wahrscheinlichkeit, mit der Gasmoleküle eines Systems diese Energie besitzen:

Merke: Wenn die Moleküle eines Systems bei der Temperatur T verschiedene Energien W_i einnehmen können, dann geschieht das mit der Wahrscheinlichkeit p_i :

$$p_i = g_i \exp\left(-\frac{W_i}{kT}\right).$$

Dabei ist g_i das statistische Gewicht des Zustandes i . Verschiedene Zustände haben verschiedene statistische Gewichte, wenn ihre Wahrscheinlichkeit schon abgesehen von allen energetischen Betrachtungen verschieden ist. Diese Gleichung wird zentrales Theorem der statistischen Mechanik genannt:

Zentrales Theorem der statistischen Mechanik:

$$p_i = g_i \exp\left(-\frac{W_i}{kT}\right)$$

Für kontinuierliche Werte der Energie W statt diskreter Zustände i schreibt man

$$p(W) = g(W) \exp\left(-\frac{W}{kT}\right).$$

Mit dieser Gleichung lässt sich die Geschwindigkeitsverteilung von Gasmolekülen berechnen:

XI.4.2 Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung

Ziel der folgenden Berechnung ist es, eine exakte Gleichung für die Geschwindigkeitsverteilung $n(v)$ zu bekommen. Quantitativ hatten wir schon anhand der Abbildung XI. festgestellt, welche Elemente die Gleichung enthalten muss. Nun betrachten wir die mathematische Herleitung:

Für die Moleküle der Masse m eines Gases kann man die kinetische Energie angeben mit

$$W_K = \frac{1}{2}mv^2.$$

Nach Boltzmann nehmen diese Moleküle diese Energie mit einer Wahrscheinlichkeit ein von

$$p_v = g_v \exp\left(-\frac{\frac{1}{2}mv^2}{kT}\right).$$

Der Index v bezeichnet hier die Abhängigkeit der Energiezustände von der Geschwindigkeit v . Das statistische Gewicht g_v ist in diesem Fall die Zahl der möglichen Zustände mit einer Geschwindigkeit zwischen v und $v + dv$. Bei diesem Ansatz wurde bedacht, dass eine exakte Geschwindigkeit v nicht zu bestimmen ist, sondern immer mit einer Ungenauigkeit dv behaftet ist. Betrachtet man nun den Geschwindigkeitsraum, d.h. den Raum, der durch die Geschwindigkeitskomponenten v_x , v_y und v_z aufgespannt wird, so beschreiben die Vektoren \vec{v} und $\vec{v} + d\vec{v}$ zwei konzentrische Kugelschalen. Das kann man sich mit einer Skizze veranschaulichen: Nur die Länge der Vektoren \vec{v} und $\vec{v} + d\vec{v}$ sind bekannt. Die Zahl der möglichen Zustände mit einer Geschwindigkeit zwischen v und $v + dv$ entspricht also der Anzahl der Punkte zwischen diesen Kugelschalen, also dem eingeschlossenen Volumen.

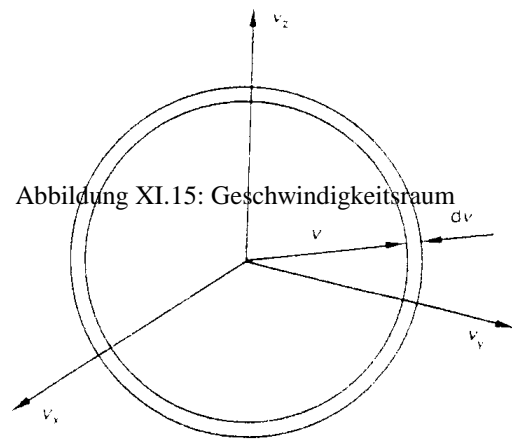


Abbildung XI.15: Geschwindigkeitsraum

Also gilt mit

$$g_v = 4\pi v^2 dv$$

$$p_v = 4\pi v^2 dv \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)$$

Für uns ist jedoch nicht die Wahrscheinlichkeit interessant sondern die wirkliche Verteilung, deshalb betrachten wir $N(v)$, wobei $N(v) \sim p_v$ ist.

$$dN(v) \sim 4\pi v^2 dv \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)$$

mit $n(v) = \frac{1}{N} \frac{dN}{dv}$ folgt

$$n(v)Ndv = C \cdot 4\pi v^2 dv \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)$$

mit der Proportionalitätskonstanten C .

Die Gesamtzahl der Teilchen muss erhalten bleiben, also muss gelten:

$$\int_0^{\infty} n(v)dv = 1$$

also folgt

$$\frac{1}{N} \int_0^{\infty} C \cdot 4\pi v^2 \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv = 1$$

Die Lösung des Integrals über Substitution ergibt die

Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung:

$$n(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right).$$

Die exakte Rechnung kann im Anhang nachgelesen werden.

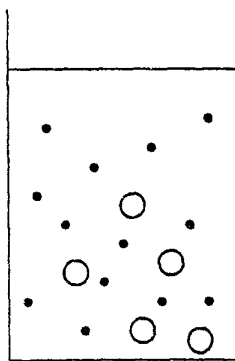
Wichtig an dieser Stelle ist es vor allem, den quadratischen Term und den exponentiellen Term zu erkennen. Diese beiden Faktoren hatten wir aus dem Diagramm bereits abgelesen. Ferner ist wichtig zu wissen, dass der Boltzmannfaktor in dieser Gleichung steht und wie die Gleichung entsteht.

XI.4.3 Brownsche Molekularbewegung

Wir haben festgestellt, dass Teilchen in einem Gas mit der Temperatur T die mittlere kinetische Energie $\frac{3}{2}kT$ haben. Wie groß das Teilchen ist spielt aufgrund der Gleichverteilung keine Rolle. Falls sich also Schwebeteilchen in einem Gas oder auch in einer Flüssigkeit befinden, stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der Energie der Gasmoleküle und der Schwebeteilchen ein. Mit derselben kinetische Energie fliegen die schwereren Teilchen aber langsamer. Für ein Teilchen mit $1\mu\text{m}$ Durchmesser und einer Masse von 10^{-15} kg folgt bei Zimmertemperatur $T = 300\text{ K}$ eine mittlere Geschwindigkeit von $\sqrt{v^2} \cong 3\frac{\text{mm}}{\text{s}}$.

Diese Bewegung ist unter einem Mikroskop deutlich zu beobachten. Auf diese Weise stieß der Botaniker Brown², der zunächst aufgrund der regellosen, zuckenden Bewegungen die Schwebeteilchen in Pflanzenzellen für Lebewesen hielt, 1827 auf einen direkten Beweis der kinetischen Gastheorie.

Wir wollen die Brownsche Molekularbewegung anhand unseres Gasmodells und anschließend in einem Film betrachten:



Versuch XI.2: Brownsche Molekularbewegung

Für diese Demonstration geben wir zu den kleinen 'Gasmolekülen' noch größere Schwebeteilchen, in unserem Fall größere Styroporkugeln in den Zylinder. Versetzt man die Moleküle jetzt mit Hilfe der Rüttelplatte in Bewegung, so kann man beobachten, dass die kleinen Kugeln bald zu schnell werden, um sie mit bloßem Auge aufzulösen. Die größeren Kugeln hingegen fliegen so langsam, dass man ihre Bahn mühelos verfolgen kann.

Abbildung XI.16:
schematische Darstellung des
Versuchs XI.2

Eine Filmaufnahme zeigt die Bewegung von Fetttropfen einer Milchemulsion unter dem Mikroskop und die Molekularbewegung von Bakterien.

XI.4.4 Definition der mittleren Geschwindigkeit

In diesem Kapitel wollen wir noch einmal auf die Definition XI.6 zu sprechen kommen. Bisher haben wir einen Mittelwert der Geschwindigkeit definiert und diesen stets als *den* Mittelwert bezeichnet. Tatsächlich unterscheidet man in den Naturwissenschaften zwischen

² Robert Brown, 1773 - 1858, war ein englischer Botaniker.

verschiedenen Mittelwerten. Deshalb muss man genau unterscheiden, um welchen Mittelwert es sich bei einer Rechnung handelt.

Der am häufigsten genutzte Mittelwert, der zudem meist gemeint ist, wenn der Begriff nicht weiter spezifiziert wird, ist der

arithmetische Mittelwert.

Diesen hatten wir definiert als

$$\overline{v^2} = .$$

Ferner wird die wahrscheinlichste, oder häufigste Geschwindigkeit definiert. Diesen Mittelwert der Geschwindigkeit kennzeichnen wir mit dem Index w für „wahrscheinlichster“. Trägt man die Häufigkeit aller möglichen Geschwindigkeiten auf, so ist die wahrscheinlichste die, die am häufigsten vorkommt, also das Maximum der Geschwindigkeitsverteilung. Mit dieser Definition kann man die wahrscheinlichste Geschwindigkeit berechnen, wenn man bedenkt, dass die Geschwindigkeitsverteilung an dieser Stelle ein Maximum und damit deren Ableitung an dieser Stelle einen Nullpunkt hat. Die Geschwindigkeitsverteilung kennen wir

$$n(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT} \right).$$

Die Bedingung

$$\frac{dn(v)}{dv} = 0$$

liefert

$$0 = \frac{\left[4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) \right]}{dv}$$

$$\Leftrightarrow 0 = \frac{\left[v^2 \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) \right]}{dv}$$

$$\Leftrightarrow 0 = 2v \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) + v^2 \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) \cdot \left(-2v \cdot \frac{m}{2kT} \right)$$

$$\Leftrightarrow 0 = \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) \left(2v - 2v^3 \cdot \frac{m}{2kT} \right)$$

mit $\exp(u) \neq 0$

$$\Rightarrow 0 = \left(2v - 2v^3 \cdot \frac{m}{2kT} \right)$$

mit $v \neq 0$

$$\Rightarrow 0 = \left(2 - v^2 \cdot \frac{m}{kT} \right)$$

$$\Leftrightarrow v^2 \cdot \frac{m}{kT} = 2$$

$$\Leftrightarrow v^2 = 2 \frac{kT}{m}$$

$$\Rightarrow v_w = \sqrt{2 \frac{kT}{m}}$$

Damit schreibt man die

wahrscheinlichste Geschwindigkeit

als

$$v_w = \sqrt{2 \frac{kT}{m}} .$$

Ein Vergleich der beiden mittleren Geschwindigkeiten zeigt:

mit $\overline{v^2}$ in der Gleichung $\frac{1}{2} m \cdot \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$

und der Gleichung $v_w = \sqrt{2 \frac{kT}{m}}$

folgt $\frac{1}{3} m \cdot \overline{v^2} = kT$

und $\frac{1}{2} m \cdot v_w^2 = kT$

Damit gilt $\frac{1}{2} m \cdot v_w^2 = \frac{1}{3} m \cdot \overline{v^2}$

$$\Leftrightarrow \frac{3}{2} \cdot v_w^2 = \overline{v^2}$$

$$\Leftrightarrow 1,23 \cdot v_w = \sqrt{\overline{v^2}}$$

Mit dieser Beziehung kann man die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung besser schreiben

als

$$n(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{v^2}{v_w^3} \exp\left(\frac{-v^2}{v_w^2}\right)$$

Als dritte Möglichkeit der Mittelwertbildung definiert man die mittlere Geschwindigkeit als Mittelwert der Verteilung $n(v)$. Damit ist die

mittlere Geschwindigkeit

mit $n(v)$ definiert als

$$\overline{v} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} v \cdot n(v) dv}{\int_{-\infty}^{+\infty} n(v) dv} .$$

Mit der bereits eingeführten Normierung $\int_0^{\infty} n(v) dv = 1$

folgt $\bar{v} = \int_0^{\infty} v \cdot n(v) dv$

Eine analoge Rechnung zur Berechnung der Geschwindigkeitsverteilung und der Vergleich mit der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit v_w führt zu dem Ergebnis

$$\bar{v} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} v_w \cong 1,13 v_w .$$

Die Lage der verschiedenen definierten mittleren Geschwindigkeiten sind in diesem Diagramm aufgetragen:

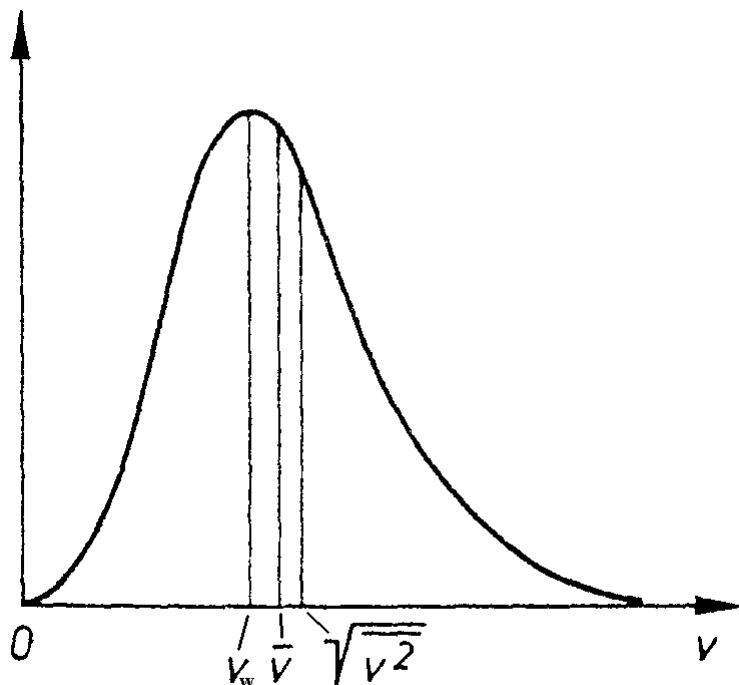


Abbildung XI.17:
Geschwindigkeits-
verteilung $n(v)$ und
die drei mittleren
Geschwindigkeiten.